Chem. wb
174

Chem.
174 wb
Kopp. Herm.,

Über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen.

Von

Hermann Kopp,
Doctor der Philosophie und Privatdocenten der Physik und Chemie an der Ludwigsuniversität Gießen.

Bayerische Staatsbibliothek München

Frankfurt a. M.,
Verlag von G. F. Kettembeil.
1841.

194. a.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Druck der Waisenhausbuchdruckerei in Hanau.

Vorwort.

Diese Abhandlung war ursprünglich für eine Zeitschrift bestimmt. Die große Menge und Reichhaltigkeit des Stoffs verursachte indessen, wenn irgend die bei Bearbeitung des Gegenstands zunächst sich aufdrängenden Folgerungen berücksichtigt werden sollten, eine Ausdehnung, welche der zuerst beabsichtigten Art der Veröffentlichung die abgesonderte Herausgabe vorziehen ließ, um eine Zerstückelung des hier Mitgetheilten zu vermeiden. Competenten Richtern überlasse ich die Entscheidung, in wiefern meine Untersuchungen Erfolg gehabt haben, in wiefern es mir gelungen ist, für zerstreut dastehende Erfahrungen einen Zusammenhang aufzufinden; und ob dieser Zusammenhang Wahrscheinlichkeit genug für sich

hat, um ungezwungen Begriffe über die Entstehung einer äußeren Eigenschaft der Körper zu geben, welche bis vor Kurzem als die der Wissenschaft am wenigsten fruchtbare dastand, und von ihr (abgesehen von der empirischen Bestimmung) am spärlichsten bearbeitet war. — Sollte Vorliegendes bei dem wissenschaftlichen Publikum Aufmerksamkeit und Theilnahme finden, so wäre dies für mich eine Aufmuntrung, unter ähnlichen Umständen die neu zu gewinnenden Resultate weitrer Arbeit über diesen Gegenstand in Fortsetzungen folgen zu lassen.

Im April 1841.

Hermann Kopp.

Inhalt.

§. 1 bis 4. Einleitung.
§. 5. Gegenstand; Art der Behandlung.
§. 6. Ursprüngliche Atomvolume der Elemente.
§. 7 bis 12. Über die Bestimmung des Atomvolums, mit welchem ein Bestandtheil in einer Verbindung enthalten ist.
§. 13. Schröder's Ansicht über das Verhältniß des Atomvolums eines Bestandtheils in einer Verbindung zu dem ursprünglichen Atomvolum desselben.
§. 14 bis 23. Über die Constituirung des Atomvolums der Salze.
  §. 15. Über das Atomvolum, welches den leichten Metallen in ihren Salzen zusteht.
  §. 16. Die kohlensauren Salze.
  §. 17. Die salpetersauren Salze.
  §. 18. Die schwefelsauren Salze.
  §. 19. Die chromsauren und die wolframsauren Salze.
  §. 20. Die Chlorsalze.
  §. 21. Die Jod- und Bromsalze.
  §. 22 und 23. Über die Zulässigkeit der für die Erklärung des Atomvolums dieser Salze gemachten Annahmen.
§. 24. Schröder's Ansichten über die Constituirung des Atomvolums der Salze.
§. 25. Über die Constituirung des Atomvolums der Metalloxyde.
§. 26. Schröder's Ansichten darüber.
§. 27. Über die Constituirung des Atomvolums der Schwefelmetalle.
§. 28. Schröder's Ansichten darüber.

§. 29. über das Atomvolum des Arseniks in seinen Verbindungen.

§. 30. über die Constituirung des Atomvolums der Oxyde des Wasserstoffs.

§. 31. über die größere Wahrscheinlichkeit der Sauerstoff- oder der Wasserstoffsäurentheorie in Rücksicht auf die Betrachtung des Atomvolums der Salze.

§. 32. Untersuchung, ob in den Salzen die Oxyde der leichten Metalle mit ihrem ursprünglichen Atomvolum angenommen werden können.

§. 33. über die Constituirung des Atomvolums der Hydrate.

§. 34. über die Constituirung des Atomvolums der Verbindungen von Chlor mit Metalloiden.

§. 35. über die Differenzen zwischen den Resultaten der aufgestellten Erklärungsweisen und den Beobachtungen.

§. 36. über die Zulässigkeit der Annahme, das Atomvolum eines Bestandtheils in einer Verbindung stehe stets in einfachem Verhältniß zu dem ursprünglichen Atomvolum desselben.

§. 37. Über einige Folgerungen aus diesen Untersuchungen in Bezug auf die Annahme, daß die Verbindungen durch Juxtaposition der Elemente entstehen.

§. 38. über die Richtigkeit der Voraussetzung, einem Bestandtheil stehe immer dasselbe Atomvolum zu, wenn er sich mit einem andern in verschiednen Verhältnissen verbindet.

§. 39. Schluß.

Über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen.

---

§. 1.

Eine isolirte Thatsache, von welcher nur das Statthaben bekannt ist, läßt sich nicht erklären. Man muß entweder die Ursachen dieser Thatsache, oder die sie begleitenden Umstände, oder ihre Folgen, oder doch wenigstens eine Reihe andrer ihr analoger Erscheinungen, welche sich mit ihr vergleichen lassen, kennen, um eine wissenschaftliche Erklärung zu versuchen.

Im Vorliegenden betrachten wir Thatsachen, welche aus der Dichtigkeit der Körper folgen, Thatsachen, welche sich uns als quantitative Eigenschaften darstellen, und die wir durch Zahlen ausdrücken.

§. 2.

Es ist die Aufgabe der Wissenschaft, Gesetze zu entdecken, welche möglichst allgemein gültig sind: möglichst viele Thatsachen in Einer Erklärung zusammenzufassen. — Eine solche allgemeinere Erklärungsweise, welche verschiedne Thatsachen umfaßt, drücken wir in Gestalt einer Formel aus.

Wir drücken so die Abhängigkeit verschiedner Thatsachen von einander aus, wir beziehen so zu erklärende Thatsachen

auf gegebne Thatsachen. In einer Formel haben wir dreierlei Dinge zu unterscheiden: auf der einen Seite die zu erklärende Thatsache; auf der andern gewisse bekannte Thatsachen, welche wir als gegeben und die zu erklärende Thatsache bedingend annehmen, und endlich gewisse Größen, welche die Abhängigkeit der zu erklärenden Thatsache von den gegebnen vermitteln: angenommne Größen, Annahmen. — Die Richtigkeit der Voraussetzung, wie die zu erklärende Thatsache von den gegebnen abhängen soll, ist in der Form der Formel enthalten; diese repräsentirt uns die Ansicht über die Art der Abhängigkeit beiderlei Thatsachen von einander, sie drückt uns den Gedanken aus, welcher dieser Ansicht zu Grund liegt.

Zur Ableitung des Atomgewichts eines Elements aus seiner specifischen Wärme dient z. B. die bekannte Formel

$$A = 40 \cdot \frac{1}{W}$$

wenn A das Atomgewicht des Elements (auf Sauerstoff = 100), W seine specifische Wärme (auf Wasser = 1 bezogen) bezeichnet. — Hier ist A die zu erklärende Thatsache, W die gegebne; die Zahl 40 ist eine angenommne Größe, deren Zulässigkeit davon abhängt, in wiefern sie in die Formel eingeführt den Beobachtungen Genüge leistet. Der Gedanke, welchen diese Formel ausdrückt, ist der, daß bei den einfachen Körpern die Größe der specifischen Wärme der des Atomgewichts umgekehrt proportional ist.

§. 3.

Die angenommnen Größen bestimmt man als Zahlen, indem man die Werthe sucht, welche ihnen untergelegt gewisse zu erklärende Thatsachen aus den gegebnen hervorbringen; man prüft ihre Zulässigkeit, indem man sie auf andre Thatsachen, welche nicht zu ihrer Bestimmung dienten, anwendet, und zusieht,

ob der so resultirende Werth für die zu erklärende Thatsache mit dem beobachteten übereinstimmt.

Wieviel anzunehmende Größen in die Formel einzuführen sind, in welcher Verbindung diese mit den gegebnen Thatsachen und der zu erklärenden stehen, hängt von der Idee ab, welche man sich von dem Zusammenhang dieser Thatsachen unter einander macht, von der Form der Formel. — Die Anzahl der Annahmen ist gewissermaßen der Ausdruck der Willkühr in dem Gedanken, welcher der versuchten Erklärungsweise zu Grund liegt.

§. 4.

Die Anzahl der Annahmen verglichen mit der Anzahl der mit ihrer Hülfe erklärten Thatsachen bestimmt die relative Einfachheit der Erklärungsweise, bestimmt, welcher Erklärungsweise, wenn mehrere möglich sind, wir den Vorzug geben sollen, indem dann die einfachere als die wahrscheinlichere betrachtet zu werden verdient.

Eine Erklärungsweise für eine gewisse, in sich abgeschlossne, Klasse von Thatsachen ist relativ um so einfacher, mit je weniger Annahmen sie alle in diese Klasse gehörigen Thatsachen erklärt, oder überhaupt, je mehr Thatsachen sie mit derselben Anzahl Annahmen erklären kann.

Wenn eine Erklärungsweise nur diejenigen Thatsachen erklären kann, welche zur Bestimmung der Annahmen dienten, aber auf alle andern Thatsachen, welche jedenfalls den ersteren analog sind, nicht paßt, so ist sie in sich falsch.

Wenn von einer gewissen Klasse von Erscheinungen nur so viele Thatsachen bekannt sind, als Annahmen zu bestimmen sind, so erklärt die Erklärungsweise, welche auf die so bestimmten Annahmen sich stützt, an und für sich Nichts. Die Erklärung führt nur auf das, aus was sie hervorging; sie dreht sich im Zirkel. — Eine solche Erklärungsweise kann der Analogie nach

1*

wahrscheinlich sein, aber sie hat keinen direkten Beweis ihrer Zulässigkeit.

Wenn eine Erklärungsweise weniger oder grade soviel Annahmen in sich faßt, als sie Thatsachen erklärt, so sind die Werthe der Annahmen bestimmt. Sie werden gefunden aus mehr Bedingungsgleichungen, oder aus grade so viel, als Annahmen vorhanden sind. — In diesem Fall ist die Erklärungsweise in der vorausgesetzten Form nur auf Eine Art möglich, eine jede angenommne Größe kann nur Einen, bestimmten, Werth haben.

Wenn aber eine Erklärungsweise mehr Annahmen in sich schließt, als sie Thatsachen erklärt, so ist sie nicht einmal in der vorausgesetzten Form bestimmt. Man kann dann nicht einmal für die Annahmen bestimmte Werthe finden, denn man hat weniger Bedingungsgleichungen als zu bestimmende Größen. — Eine solche Erklärungsweise ist müßig und nutzlos.

§. 5.

Den Lesern ist die Benennung und der Begriff Atomvolum wohl bekannt. Das Atomvolum ist der Quotient aus der Dichtigkeit in das Atomgewicht. Ich bezeichne es oft, wie man das Atomgewicht bezeichnet; eine Verwechslung ist dabei nicht zu befürchten. Ich bezeichne also mit Cl_2 den Raum, welchen ein Aequivalent (2 Atome) Chlor einnehmen. — Die Einführung dieses Begriffs vereinfacht die Betrachtung des specifischen Gewichts chemischer Verbindungen, indem er die Dichtigkeit jedes Bestandtheils und die Menge, welche davon in die Verbindung eingeht, zusammenfaßt. Wir werden uns desselben stets bedienen.

Ich habe in einem früheren Aufsatz (Liebig's und Wöhler's Annalen, Band XXXVI, Pag. 1 ff.) mich über das Atomvolum von Verbindungen ausgesprochen, ohne jedoch das Atomvolum jeder Verbindung mit Rücksicht darauf zu betrachten, wie es sich aus den Atomvolumen der Bestandtheile ableiten

läßt; sondern nur die Atomvolume analoger Verbindungen unter einander verglichen. Im Folgenden versuche ich eine Erklärungsweise zu geben, wie man sich die Atomvolume oder die Dichtigkeiten von Verbindungen entstanden denken kann. Ein ähnlicher Versuch ist vor einiger Zeit von Schröder (in Poggendorff's Annalen, Band L, Pag. 553 ff.) gemacht worden. Der Aufsatz dieses Gelehrten ist zwar auch wohl den Lesern bekannt, doch werde ich mich darauf im Einzelnen zu beziehen oft Gelegenheit haben. Schröder'n verdanken wir die Entdeckung einer Wahrheit, auf welcher vorzugsweise die Darstellung des Folgenden beruht. Ich muß seiner Ansichten erwähnen, wo die meinigen damit übereinstimmen, um ihm in diesem Fall die Priorität zuzuerkennen; ich muß auch angeben, wo meine Erklärungsweisen von den seinigen, als der bis jetzt einzigen Autorität, abweichen, und die Gründe darlegen, weßhalb ich seine Ansichten unstatthaft finde.

Schröder hat gewöhnlich seine Erklärungsweisen aufgestellt, ohne zu zeigen, was ihn dazu führt und berechtigt. Die bloße Übereinstimmung einer einzelnen Rechnung mit einem einzelnen Versuch beweißt Nichts. — Ich werde im Nachstehenden stets Rechenschaft geben, wo und weßhalb ich eine Annahme mache, inwiefern dieselbe gegründet erscheint, und durch welche andern Erscheinungen sie controllirt wird. Es gibt Klassen von Erscheinungen, welche eine vielseitige Controlle zulassen, es gibt andre, über welche uns nur wenige Prüfungsmittel zu Gebot stehen: ich werde angeben, welchen Grad von Wahrscheinlichkeit die verschiednen Annahmen für die verschiednen Klassen haben. — Ich werde im Folgenden nur wenige Klassen von Verbindungen aufführen, aber diese möglichst vollständig, mit Berücksichtigung und Angabe aller Beobachtungen, welche mir gegenwärtig sind. Man darf bei solchen Versuchen einer Erklärung Beobachtungen nicht unbeachtet lassen (wie es Schröder gethan hat), welche mit der gewählten Erklärungsweise

nicht im Einklang stehen, falls diese Beobachtungen von der Glaubwürdigkeit sind, daß, wenn sie mit der angenommenen Theorie stimmten, man sie für annehmbare Beweise angesehen hätte. — Nur so, scheint es mir, kann der Leser sich über den wahren Werth und die Zweckmäßigkeit einer Erklärungsweise ein Urtheil bilden.

§. 6.

Bevor ich weiter gehe, will ich die Atomvolume der einfachen Körper, wie es ihnen im isolirten Zustand angehört, ihrer ursprünglichen Atomvolume, mittheilen. Die Beobachtungen der Dichtigkeit und somit auch des Atomvolums weichen für dieselbe Substanz oft bedeutend ab. Unter ursprünglichem Atomvolum und daraus berechneter Dichtigkeit gebe ich die mir als die wahrscheinlich richtigen erscheinenden Werthe; ich belege ihre Zulässigkeit durch Beifügung der beobachteten Dichtigkeit. (Die Vergleichung zwischen einem wahrscheinlichen oder berechneten und dem aus der Beobachtung unmittelbar folgenden Atomvolum gestattet nicht so leicht ein richtiges Urtheil, als die zwischen der aus dem wahrscheinlichen oder berechneten Atomvolum folgenden Dichtigkeit und der beobachteten, insofern diese letztere Eigenschaft die anschaulichere ist, und man sich sonach von der Größe der Abweichung leichter einen bestimmten Begriff machen kann.) Ich setze noch das Atomgewicht für jeden Körper bei; da die Sicherheit in der Kenntniß der Dichtigkeit sich im Allgemeinen nicht einmal bis auf ein Hundertheil dieser Eigenschaft erstreckt, so ist es unnöthig, bei Combinirung derselben mit dem Atomgewicht die Angabe des letztern bis auf die größte Genauigkeit zu treiben; ich habe die Decimalen für das Atomgewicht daher vernachlässigt.

Wir erhalten nach alphabetischer Ordnung folgende Übersicht (den einfachen Körpern habe ich hier das Cyan, seines chemischen Verhaltens wegen, angereiht):

Substanz		Atom-gewicht	Ursprüngl. Atom-volum	Berechnete Dichtigkeit	Beobachtete Dichtigkeit.
Antimon	Sb	806	120	6,72	6,70 Karsten; 6,61 Breithaupt; 6,85 Musschenbroek.
Arsen . .	As	470	80	5,87	5,70 bis 5,96 Guibourt; 5,62 Karsten; 5,67 Herapath.
Blei. . .	Pb	1294	114	11,35	11,33 Kupffer; 11,39 Karsten; 11,35 Herapath.
Brom . .	Br	489	160	3,06	2,99 Löwig; 2,97 Balard.
Cadmium	Cd	697	81	8,60	8,66 Herapath; 8,63 Karsten; 8,60 Stromeyer; 8,63 Kopp.
Chlor . .	Cl	221	160	1,38	1,33 Faraday.
Chrom .	Cr	352	69	5,10	5,10 Thomson.
Cyan . .	Cy	165	160	1,03	0,9 (ungefähr) Faraday.
Eisen . .	Fe	339	44	7,70	7,6 bis 7,8 Broling; 7,79 Karsten.
Gold . .	Au	1243	65	19,1	19,26 Brisson.
Jod . . .	J	789	160	4,93	4,95 Gay-Lussac.
Iridium .	Ir	1233	57	21,6	19,5 Mohs; 23,5 Breithaupt.
Kalium .	K	490	583	0,84	0,86 Gay-Lussac und Thénard; 0,87 Sementini.
Kobalt .	Co	369	44	8,39	8,49 Brunner; 8,51 Berzelius; 8,71 Lampadius.
Kohle . .	C	76	36	2,11	Graphit: 2,14 Breithaupt; 2,33 Karsten. Kohle abgesetzt beim Glühen von Alkohol: 2,10 Scholz.
Kupfer .	Cu	396	44	9,00	8,96 Berzelius; 9,00 Musschenbroek; 8,72 Karsten.
Mangan	Mn	346	44	7,86	8,03 Bachmann; 8,01 John.
Molybdän	Mo	599	69	8,68	8,62 bis 8,64 Bucholz.
Natrium	Na	291	292	0,99	0,97 Gay-Lussac und Thénard.
Nickel . .	Ni	370	44	8,41	8,40 Tourte; 8,38 Tupputi; 8,60 Brunner.
Osmium	Os	1244	57	21,8	natürlich: 19,5 Thénard.

Substanz		Atom=gewicht	Ursprüngl. Atom=volum	Berechnete Dichtigkeit	Beobachtete Dichtigkeit
Palladium	Pd	666	57	11,7	11,3 Wollaston; 12,1 Lowry.
Phosphor	P	196	111	1,77	1,77 Berzelius.
Platin .	Pt	1233	57	21,6	21,0 Borda; 21,5 Berzelius; 23,5 Cloud.
Quecksilber	Hg	1266	93	13,6	13,6 Kupffer, Karsten, Cavallo.
Rhodium	R	651	57	11,4	11,0 Wollaston; 11,2 Cloud.
Schwefel	S	201	101	1,99	1,99 bis 2,05 Karsten; 1,99 Breithaupt.
Selen . .	Se	495	115	4,30	4,30 bis 4,32 Berzelius; 4,31 Boullay.
Silber . .	Ag	1352	130	10,4	10,4 Karsten.
Titan . .	Ti	304	57	5,33	5,3 Wollaston; 5,28 Karsten.
Wismuth	Bi	1330	135	9,85	9,88 Thénard; 9,83 Herapath; 9,65 Karsten.
Wolfram	W	1183	69	17,1	17,2 Allan und Aiken; 17,4 Bucholz.
Zink . . .	Zn	403	58	6,95	6,92 Karsten; 6,86 bis 7,21 Berzelius.
Zinn . . .	Sn	735	101	7,28	7,28 Herapath; 7,29 Kupffer, Karsten.

Die vorstehenden Atomvolume sind theils die wahrscheinlichsten Mittelwerthe aus den Beobachtungen, theils beruhen sie noch außerdem auf folgenden Annahmen:

Gleiches Atomvolum haben:

Brom, Chlor, Cyan, Jod.

Chrom, Molybdän, Wolfram.

Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel.

Iridium, Osmium, Palladium, Platin, Rhodium.

Das Doppelte des Atomvolums hat
Silber von dem des Golds.
Kalium von dem des Natriums.

Diese Annahmen werden gerechtfertigt durch die Übereinstimmung der aus ihnen sich ergebenden Dichtigkeiten mit den Beobachtungen. Ich habe sie schon früher (Poggendorff's Annalen, Bd. XLVII, Pag. 137, und in der oben angeführten Abhandlung in Liebig's und Wöhler's Annalen) besprochen, und auf ihren Zusammenhang mit andern Erscheinungen hingewiesen. Auf eine andre solche Annahme komme ich noch §. 36 zurück.

§. 7.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Erklärung des specifischen Gewichts oder des Atomvolums chemischer Verbindungen; dies ist die zu erklärende Thatsache; das specifische Gewicht der Bestandtheile, das Verhältniß, in welchem diese sich verbinden, oder ihr Atomvolum, sind die gegebnen Thatsachen.

Man habe zwei Bestandtheile; das Atomgewicht des einen sei $= A$, das des andern $= B$; die specifischen Gewichte seien a und b; so ist das Atomvolum des erstern Bestandtheils $= \frac{A}{a} = \mathfrak{A}$, das des letztern $= \frac{B}{b} = \mathfrak{B}$. Wir nennen diese Atomvolume der Bestandtheile, wie schon vorhin bemerkt, die ursprünglichen.

Die beiden Bestandtheile bilden eine Verbindung in dem Verhältniß A zu B. Hätte diese Verbindung das specifische Gewicht, welches aus dem der Bestandtheile und dem Zusammensetzungsverhältniß hervorgehen sollte, fände keine Modification des specifischen Gewichts statt, so müßte das Atomvolum der Verbindung durch $\mathfrak{A} + \mathfrak{B}$, ihre Dichtigkeit durch $\frac{A + B}{\mathfrak{A} + \mathfrak{B}}$ gegeben sein.

Meist ist dies nicht der Fall. Wenn das Atomvolum einer Verbindung nicht $= A + B$ ist, so wissen wir, daß nicht beide Bestandtheile mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in diese Verbindung eingehen; in vielen Fällen wissen wir von vorn herein nicht, ob Ein Bestandtheil oder ob beide ihr Atomvolum bei Eintritt in die Verbindung ändern; wir wissen dies nicht mit Gewißheit, wenn das Atomvolum der Verbindung größer ist, als das ursprüngliche Atomvolum jedes Bestandtheils. Wir wissen aber, daß ein Bestandtheil bestimmt nicht mit seinem ursprünglichen Atomvolum in der Verbindung enthalten sein kann, wenn dies größer ist als das Atomvolum der Verbindung selbst.

In beiden Fällen müssen wir also jedem Bestandtheil die Möglichkeit zuerkennen, mit dem Eintritt in eine Verbindung sein ursprüngliches Atomvolum zu ändern. Sei U das beobachtete Atomvolum der Verbindung, so ist also in den meisten Fällen nicht $U = A + B$, sondern es ist zu setzen $U = A_1 + B_1$. Möglich bleibt, unter den eben angedeuteten Beschränkungen, daß $A_1 = A$, oder daß $B_1 = B$ ist.

Man hat also zwei unbekannte Größen, A_1 und B_1, und nur Eine Bedingungsgleichung, $A_1 + B_1 = U$. In so fern scheint der Versuch, A_1 und B_1 zu bestimmen, fruchtlos, und in der That ist er es, so lange keine andre Bedingungsgleichung gefunden wird, für jede Verbindung, welche nur vereinzelt, ohne mit andern untersuchten Verbindungen in sehr nahe correspondirendem Verhältniß zu stehen, uns bekannt ist.

§. 8.

Anders aber ist es mit ganzen Gruppen analoger Körper. Hier hat Schröder die Entdeckung gemacht, daß bei vielen analogen Verbindungen, wenn man von dem Atomvolum der Verbindung das ursprüngliche Atomvolum des nicht allen Verbindungen gemeinsamen Bestandtheils abzieht, für den allen gemeinsamen Bestandtheil ein gleicher Rest bleibt. — Wenn

auch die Art der Darstellung im Vorliegenden eine ganz andre ist, wenn ich auch glaube mit Folgerungen lange nicht so weit gehen zu können, als dies Schröder gethan hat, so ist doch seine Entdeckung das Fundament und der Anlaß für die folgende Bearbeitung unsres Gegenstands gewesen.

§. 9.

Ich versuche hier die Aufstellung von Formeln für das Atomvolum einiger Klassen analoger Verbindungen. Für die Richtigkeit dieser Formeln haben wir indeß keinen innern Beweis; nur die Übereinstimmung derselben mit der Erfahrung, nur die Darlegung, daß mit möglichst wenigen Annahmen möglichst viele Thatsachen erklärt werden, kann eine Überzeugung geben, ob sie der Wahrheit entsprechen, ob sie annehmbar sind.

Wir betrachten analoge Verbindungen, und zwar solche, die sich als binäre betrachten lassen. Wir haben für Eine Klasse analoger Verbindungen zweierlei Bestandtheile: einen allen Verbindungen gemeinsamen, welcher die Analogie begründet: wir nennen ihn den gleichnamigen; einen in allen Verbindungen verschiednen, welcher die Analogie im Gegensatz zur Gleichheit bedingt: wir nennen ihn den ungleichnamigen oder correspondirenden.

§. 10.

Das Ziel, nach welchem wir bei der Untersuchung Einer solchen Klasse analoger Verbindungen streben, ist, in ihnen eine Regelmäßigkeit zu entdecken, durch gewisse Betrachtungen bei jeder dieser Verbindungen auf dasselbe Resultat zu kommen: eine Gleichheit des Resultats mit möglichst wenigen Annahmen zu erreichen.

Wir wissen nicht, ob ein Bestandtheil mit seinem ursprünglichen Atomvolum in einer Verbindung enthalten ist (§. 7.).

Aber es ist **möglich**, daß ein Bestandtheil mit seinem ursprünglichen Atomvolum in eine Verbindung eingetreten ist, wenn das Atomvolum dieser Verbindung größer ist, als das ursprüngliche Atomvolum jenes Bestandtheils.

Es erscheint am natürlichsten, zu untersuchen, was die Folge ist, wenn wir Einen Bestandtheil mit seinem ursprünglichen Atomvolum in der Verbindung enthalten annehmen.

Schröder's Entdeckung bahnt uns hier den Weg: es zeigt sich oft, daß, von dem Atomvolum analoger Verbindungen das ursprüngliche Atomvolum des correspondirenden Bestandtheils abgezogen, ein gleicher Rest bleibt. Wir wollen untersuchen, zu was das Vorhandensein dieser Regelmäßigkeit zunächst führt.

Gesetzt, wir haben zwei analoge Verbindungen, zwei Metalloxyde z. B., MO und M_1O. Wir kennen das ursprüngliche Atomvolum der Metalle; das von M sei $= m$, das von M_1 sei $= m_1$. Das beobachtete Atomvolum von MO sei $= mo$, das von M_1O sei $= m_1o$. Wenn die eben bemerkte Regelmäßigkeit statt findet, so ist:

$$mo - m = m_1o - m_1 \text{ oder } mo - m_1o = m - m_1.$$

Wir wissen nun nicht, mit welchem Atomvolum der Sauerstoff in diese Verbindungen eingegangen ist, aber da hier überhaupt Analogie statt findet und eine Regelmäßigkeit sich zeigt, so ist wahrscheinlich, daß der gleichnamige Bestandtheil in den analogen Verbindungen gleiche Eigenschaften hat, daß der Sauerstoff in beiden Oxyden mit demselben Atomvolum enthalten ist. Wir wollen sein unbekanntes Atomvolum in diesen Oxyden mit o bezeichnen. — Wir wissen weiter nicht, ob die Metalle mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in diesen Oxyden enthalten sind; wir wollen setzen, das Metall M sei mit dem Atomvolum $(x)m$, das M_1 mit dem $(x_1)m_1$ darin vorhanden, wo x und x_1 unbestimmte Ändrungscoefficienten ausdrücken. Man hat hiernach:

$$m\,o = (x)m + o$$
$$m_1 o = (x_1)m_1 + o$$

und daraus

$$(x)\,m - (x_1)\,m_1 = mo - m_1 o = m - m_1$$

Da nun, je näher $x = x_1$, um so näher auch $x = x_1 = 1$ ist, so folgt für das Statthaben der gedachten Regelmäßigkeit:

Mit je mehr Wahrscheinlichkeit $x = x_1$ ist, d. h. je mehr Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, daß beide Metalle, wenn sie bei dem Eintritt in die Verbindungen ihr Atomvolum änderten, eine gleiche Ändrung erlitten: um so mehr Wahrscheinlichkeit ist da, daß sie mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in die Verbindungen eingehen.

§. 11.

Es ist dieser Satz hauptsächlich, auf welchen im Folgenden die meisten Annahmen fußen. Ich will indeß hier noch einige andere Sätze berühren, welche ebenfalls dazu dienen können, eine Vorstellung von dem Atomvolum der Bestandtheile in einer Verbindung zu begründen.

Wenn sich ein Bestandtheil mit einem andern in zwei verschiednen Verhältnissen vereinigt, so ist es nur sehr selten der Fall, daß beide Verbindungen dasselbe Atomvolum haben, oder daß die Atomvolume beider Verbindungen doch nur so wenig von einander abweichen, daß man nicht mit Gewißheit entscheiden kann, ob wirklich eine Verschiedenheit statt findet.

In den meisten Fällen aber, wo wir zwei Verbindungen aus denselben Bestandtheilen in verschiednen Verhältnissen haben, erscheint es ausgemacht, daß beide Verbindungen ein verschiednes Atomvolum haben. In diesem Fall ist die einfachste Annahme, daß ein jeder Bestandtheil in beiden Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten sei.

Hat man zwei solcher Verbindungen, so kann man zuerst fragen, ob nicht einer der Bestandtheile mit seinem ursprüngli-

chen Atomvolum in beiden enthalten sei. Um diese Frage zu beantworten, versuchen wir durch Subtraction des ursprünglichen Atomvolums desselben Bestandtheils von dem Atomvolum einer jeden Verbindung auf gleichen Rest zu kommen.

Ein Beispiel erläutert die Sache am besten. Das specifische Gewicht des Schwefelchlorürs (S Cl) ist nach Dumas = 1,687; sein Atomgewicht ist = 422; sein Atomvolum daraus = 250. Das specifische Gewicht des Schwefelchlorids ($S\,Cl_2$) ist nach Dumas = 1,620; sein Atomgewicht ist = 644, sein Atomvolum also = 397. Das ursprüngliche Atomvolum des Schwefels ist S = 101; das des Chlors Cl = 160.

Ist nun anzunehmen, daß das Chlor mit seinem ursprünglichen Atomvolum in diesen seinen Verbindungen mit Schwefel enthalten sei? Wir ziehen von dem Atomvolum jeder Verbindung das ursprüngliche Atomvolum des Chlors ab:

$$\begin{array}{rl} S\,Cl = & 250 \\ Cl = & 160 \\ \hline & 90 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} S\,Cl_2 = & 397 \\ Cl_2 = & 320 \\ \hline & 77 \end{array}$$

und erhalten für S in beiden Verbindungen einen ungleichen Rest, ein verschiednes Atomvolum. Wäre also das Chlor in diesen Verbindungen mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten, so müßte der Schwefel in jeder der beiden Verbindungen ein verschiednes Atomvolum haben.

Nehmen wir hingegen an, der Schwefel sei in beiden Verbindungen mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten, und suchen, welches Atomvolum daraus für das Chlor folgt, so finden wir

$$\begin{array}{rl} Cl_2\,S_2 = & 500 \\ S_2 = & 202 \\ \hline & 298 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} Cl_2\,S = & 397 \\ S = & 101 \\ \hline & 296 \end{array}$$

für das Atomvolum des Chlors in beiden Verbindungen beinahe genau dieselbe Größe.

Die Voraussetzung, daß in den Verbindungen von Chlor mit Schwefel das Chlor mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten sei, macht also zwei Annahmen für das Atomvolum des Schwefels nöthig; während die, daß der Schwefel mit seinem ursprünglichen Atomvolum darin enthalten sei, mit Einer Annahme für das Atomvolum des Chlors ausreicht. Die letztere Voraussetzung ist also einfacher und deßhalb vorzuziehen.

§. 12.

Man kann die Frage noch anders stellen:

Wir wollen vorläufig nicht voraussetzen, Einer der Bestandtheile sei in diesen Verbindungen mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten; wir wollen nur annehmen, jeder der Bestandtheile habe in beiden Verbindungen dasselbe Atomvolum. Man hat also, wenn wir in den zuletzt besprochnen Beispielen S und Cl unbekannt setzen:

$$S + Cl = 250; \qquad S + 2Cl = 397$$

und findet daraus Cl = 147 und S = 103; nämlich für das Atomvolum des Schwefels in seinen Chlorverbindungen beinahe genau sein ursprüngliches Atomvolum (101). Wir nehmen an, das Letztere habe wirklich statt, und bestimmen so genauer das Atomvolum des Chlors in diesen Verbindungen zu 149.

Bei diesen Chlorverbindungen werden wir also zu dem Schluß geführt, das Chlor sei mit dem Atomvolum Cl = 149 in ihnen enthalten, der andre Bestandtheil mit seinem ursprünglichen Atomvolum. Diese Ansicht wird bestätigt durch Prüfung derselben an andern Verbindungen von Chlor mit Metalloiden, indem die Annahme, daß in diesen das Atomvolum des Chlors Cl = 149, das des andern Bestandtheils = seinem ursprünglichen Atomvolum sei, den Beobachtungen genau sich anschließende Resultate gibt.

§. 13.

So, vorzüglich aber auf dem §. 10 angedeuteten Weg, habe ich die Atomvolume bestimmt, welche wir zur Erklärung der Dichtigkeit von Verbindungen den einzelnen Bestandtheilen darin beilegen müssen. Schröder hat noch eine andre Ansicht durchzuführen gesucht. Er setzt voraus, das Atomvolum, welches ein Bestandtheil in einer Verbindung einnimmt, stehe zu seinem ursprünglichen in einem einfachen Verhältniß; als solches betrachtet er die Ändrung des Atomvolums, daß das Verhältniß $\frac{A}{A_1}$ ein Bruch sei, dessen Zähler und Nenner ganze Zahlen, 1 bis 9, sind. Ich will hier nur bemerken, daß durch die Brüche $^1/_2$, $^1/_3 \ldots {}^1/_9$; $^2/_1$, $^2/_3$, $^2/_4 \ldots {}^2/_9$; ....; $^8/_1$, $^8/_2$, $^8/_3$, $\ldots {}^8/_9$ sich jedes mögliche Verhältniß von A zu A_1 so annähernd darstellen läßt, als die Genauigkeit der Beobachtungen irgend erlaubt, daß jede für das Atomvolum eines Bestandtheils in einer Verbindung gefundne Zahl, sie sei richtig oder falsch, sich als $^1/_9$ bis 9 A betrachten läßt. — Ich sehe deßhalb den Nutzen nicht ein, das Atomvolum, welches wir einem Bestandtheil in einer Verbindung zuschreiben, in dieser Art auf sein ursprüngliches zu beziehen, ein Verfahren von vorn herein zu befolgen, welches nur dazu führen kann, statt gradezu und unabgeändert die für das Atomvolum eines Bestandtheils in einer Verbindung aus den Beobachtungen unmittelbar resultirende Größe anzugeben, eine andre, mehr oder weniger sich von ihr entfernende, zu setzen. Entspräche stets das Atomvolum, welches wir einem Bestandtheil in einer Verbindnng zuzuschreiben Ursache haben, einfachen Multiplen oder Submultiplen des ursprünglichen Atomvolums, so wäre eine solche Ausdrucksweise von Nutzen, aber die zum Theil verwickelte Ändrung des Atomvolums im Verhältniß $^5/_6$, $^6/_5$, $^8/_5$, $^8/_9$ oder gar $^8/_{15}$ (wie sie Schröder mitunter annimmt), machen den Begriff der Ändrung um Nichts klarer. — Im §. 36 werde ich darauf, ob die Ändrung

des Atomvolums in einfachen Verhältnissen vor sich geht, noch einmal zurückkommen.

§. 14.

Ich gehe über zu der Besprechung der einzelnen Klassen chemischer Verbindungen, und will bei der Darstellung meiner Ansichten, wie man sich die Dichtigkeit derselben erklären kann, mit den Salzen beginnen. Schröder hat die Oxyde als die am vollständigsten untersuchte Klasse für die geeigneteste gehalten, um eine allgemeine Theorie belegen zu können; ich ziehe vor, mit den Salzen anzufangen, indem diese nicht, wie die Oxyde, nur Eine Klasse von Körpern umfassen, sondern die Betrachtung mehrerer analogen Klassen analoger Verbindungen gestatten.

§. 15.

Ich lege der nachfolgenden Untersuchung über die Dichtigkeit der Salze die Wasserstoffsäurentheorie zu Grund; doch behalte ich noch die gebräuchliche Nomenclatur bei. Ich werde weiter unten §. 31 zeigen, ob auch die Sauerstoffsäurentheorie zulässig ist, und auf welcher Seite die größere Einfachheit liegt.

Die Grundlagen, auf welchen die Erklärungsweise, die ich hier aufstelle, beruht, sind folgende:

Aus der Gleichheit des Rests, welcher sich ergibt, wenn man von dem Atomvolum analoger Salze das ursprüngliche Atomvolum des darin enthaltnen schweren Metalls (aus der §. 6 mitgetheilten Tabelle entnommen) abzieht, schließe ich auf das Atomvolum des salzbildenden Radikals in diesen Salzen.

Die leichten Metalle kann man in den Salzen nicht mit ihrem ursprünglichen Atomvolum annehmen, denn dieses ist meist größer, als das Atomvolum des Salzes selbst.

Indem ich voraussetze, daß in den Salzen der leichten Metalle das salzbildende Radikal mit demselben Atomvolum enthal-

ten ist, welches für es in denen der schweren Metalle angenommen wurde, bestimme ich das eigenthümliche Atomvolum der leichten Metalle in ihren Salzen.

Ich setze noch weiter voraus, daß das eigenthümliche Atomvolum eines leichten Metalls in allen seinen Salzen dasselbe ist.

Es scheinen mir dies die möglichst wenigen Annahmen zu sein, welche man zur Erklärung der Dichtigkeit der Salze machen kann.

Ich will hier gleich die eigenthümlichen Atomvolume hersetzen, welche sich so für die leichten Metalle in ihren Salzen ergeben, und welche der Berechnung im Folgenden zu Grund gelegt sind. — Es geht in die Salze ein

das Ammonium mit dem Atomvolum	Am	= 218
„ Baryum „ „ „	Ba	= 143
„ Calcium „ „ „	Ca	= 60
„ Kalium „ „ „	K	= 234
„ Magnesium „ „ „	Mg	= 40
„ Natrium „ „ „	Na	= 130
„ Strontium „ „ „	Sr	= 108

Bei der folgenden Darstellung des Atomvolums der Salze werde ich also zwei Gruppen unterscheiden: Salze von (schweren) Metallen, welche mit ihrem ursprünglichen Atomvolum darin enthalten sind, und Salze von (leichten) Metallen, welche mit einem eigenthümlichen Atomvolum darin enthalten sind.

§. 16.

Die Betrachtung der Dichtigkeit der kohlensauren Salze ergibt Folgendes:

Die Dichtigkeit von fünf kohlensauren Salzen schwerer Metalle läßt sich durch die Eine Annahme genau erklären, daß das Atomvolum des Radikals CO_3 in ihnen = 151 sei, wenn das Atomvolum des Metalls in der Verbindung dasselbe ist, wie sein ursprüngliches.

Diese Annahme gibt folgende mit den Beobachtungen vergliche Resultate:

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit.
Kohlensaures					
Bleioxyd	1670	$Pb + CO_3$	114+151=265	6,30	künstlich: 6,43 Karsten; natürl.: 6,47 Breithaupt.
Cadmiumoxyd	1073	$Cd + CO_3$	81+151=232	4,63	künstlich: 4,42 Herapath; 4,49 Karsten.
Eisenoxyd	715	$Fe + CO_3$	44+151=195	3,67	natürlich: 3,83 Mohs; 3,87 Neumann.
Manganoxydul	722	$Mn + CO_3$	44+151=195	3,70	natürlich: 3,55 bis 3,59 Mohs.
Silberoxyd	1728	$Ag + CO_3$	130+151=281	6,15	künstlich: 6,08 Karsten.
Zinkoxyd	779	$Zn + CO_3$	58+151=209	3,73	natürl.: 4,44 Mohs; 4,4 bis 4,5 Naumann's Angabe.

Diese Berechnungen geben alle die Dichtigkeit so übereinstimmend mit den Beobachtungen, daß die Eine Annahme, welche für das Atomvolum von CO_3 gemacht wurde, wohl annehmbar und auf keinen Fall zwecklos erscheint. Nur das Zinksalz macht eine Ausnahme. Ich habe es unterlassen, dafür eine besondre Annahme aufzustellen, da diese sich durch weiter nichts rechtfertigen ließe, als daß sie zur Erklärung dieses Einen Körpers passend erschiene. Ich werde unten §. 35 noch einmal auf die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung zurückkommen, und begnüge mich hier, auf die bemerkte Differenz aufmerksam zu machen.

Legt man zur Berechnung der Dichtigkeit der kohlensauren Salze der leichten Metalle die §. 15 für diese angenommnen Atomvolume zu Grund, so erhält man:

Substanz	Atom-gewicht.	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Kohlensaurer					
Baryt . . .	1233	$Ba + CO_3$	143+151=294	4,19	künstlich: 4,30 Karsten. natürlich: 4,24 Breithaupt; 4,30 Mohs.
Kalk	632	$Ca + CO_3$	60+151=211	3,00	Arragonit: 3,00 Breithaupt; 2,93 Mohs. Kalkspath: 2,70 Karsten; 2,72 Beudant; 2,72 Kopp.
Kali	866	$K + CO_3$	234+151=385	2,25	2,26 Karsten.
Magnesia .	534	$Mg + CO_3$	40+151=191	2,80	2,61 Breithaupt; 2,98 Stromeyer.
Natron . .	667	$Na + CO_3$	130+151=281	2,37	2,47 Karsten.
Strontian .	923	$Sr + CO_3$	108+151=259	3,56	natürlich: 3,60 Mohs; 3,62 Karsten.

wo die berechneten Dichtigkeiten in genügender Übereinstimmung mit den beobachteten stehen. Dasselbe ergibt sich für die Doppelsalze:

Bitterkalk .	1166	$Mg + CO_3$ $Ca + CO_3$	40+151 60+151 =402	2,90	natürlich: 2,88 Mohs.
Mesitin . .	1250	$Mg + CO_3$ $Fe + CO_3$	40+151 44+151 =386	3,24	natürlich: 3,35 Mohs.

§. 17.

Gehen wir über zu den salpetersauren Salzen. Die Dichtigkeit derselben läßt sich genügend erklären durch die Annahme, daß das Radikal N_2O_6 mit dem Atomvolum = 358 die Salze bilde. Hiernach berechnet sich die Dichtigkeit der salpetersauren Salze der schweren Metalle:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Salpetersaures					
Bleioxyd . .	2071	$Pb + N_2O_6$	114+358=472	4,40	4,40 Karsten; 4,77 Breithaupt; 4,34 Kopp.
Silberoxyd	2129	$Ag + N_2O_6$	130+358=488	4,36	4,36 Karsten.

und die der leichten Metalle:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Salpetersaures					
Ammoniak .	1004	$Am + N_2O_6$	218+358=576	1,74	1,74 Kopp.
Baryt . . .	1634	$Ba + N_2O_6$	143+358=501	3,20	3,19 Karsten.
Kali	1267	$K + N_2O_6$	234+358=592	2,14	2,10 Karsten; 2,06 Kopp.
Natron . .	1068	$Na + N_2O_6$	130+358=488	2,19	2,19 Marx; 2,20 Kopp; 2,26 Karsten.
Strontian .	1324	$Sr + N_2O_6$	108+358=466	2,84	2,89 Karsten.

in vollkommner Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Wir berechnen weiter ebenso das Atomvolum und die Dichtigkeit der folgenden Salze, welche noch im Lauf der Untersuchung vorkommen:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Salpetersaures					
Kupferoxyd	1173	$Cu + N_2O_6$	44+358=402	2,90	
Magnesia .	935	$Mg + N_2O_6$	40+358=398	2,35	

§. 18.

Viele schwefelsaure Salze lassen sich durch die Annahme erklären, daß das Radikal in ihnen mit dem Atomvolum $SO_4 = 236$ enthalten sei. Die Berechnung danach gibt, verglichen mit den Beobachtungen:

für die schwefelsauren Salze der schweren Metalle:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum.	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Schwefelsaures					
Kupferoxyd	997	$Cu + SO_4$	44+236=280	3,56	3,57 Karsten.
Silberoxyd .	1953	$Ag + SO_4$	130+236=366	5,34	5,34 Karsten.
Zinkoxyd. .	1004	$Zn + SO_4$	58+236=294	3,42	3,40 Karsten.

und für die der leichten Metalle:

Schwefelsaure					
Kalkerde . .	857	$Ca + SO_4$	60+236=296	2,90	2,96 Neumann; 2,93 Karsten.
Magnesia .	759	$Mg + SO_4$	40+236=276	2,75	2,61 Karsten.
Natron . .	892	$Na + SO_4$	130+236=366	2,44	2,46 Mohs; 2,63 Karsten.

Die Annahme des Atomvolums 236 für das Radikal SO_4 wird durch diese Übereinstimmung der Rechnung danach mit der Beobachtung genügend gerechtfertigt. Wir bedienen uns ihrer noch, um das Atomvolum und die Dichtigkeit nachstehender Salze, welche den oben genannten ganz analog sind, und deren specifisches Gewicht noch nicht beobachtet wurde, zu bestimmen, indem wir unten in den Fall kommen, desselben zu bedürfen:

Schwefelsaures					
Eisenoxydul .	940	$Fe + SO_4$	44+236=280	3,36	
Manganoxydul	947	$Mn + SO_4$	44+236=280	3,38	
Nickeloxydul .	971	$Ni + SO_4$	44+236=280	3,47	

In keiner Weise läßt sich aber dadurch, daß wir das Atomvolum von SO_4 in seinen Salzen = 236 setzen, die Dichtigkeit des schwefelsauren Bleis erklären, wenn wir zugleich bei der Annahme beharren wollen, das Blei sei darin mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten, welche Annahme sich doch bei den beiden vorhergehenden Salzen gerechtfertigt erwies. Eben so wenig kann, wenn man in den schwefelsauren Salzen von Baryt, Kali, Strontian das Atomvolum von $SO_4 = 236$ setzt, das Atomvolum des darin enthaltnen Baryums, Kaliums, Strontiums so groß sein, als es §. 15 für diese leichten Metalle angenommen wurde; welche Annahme ebenfalls bei den zwei vorhergehenden Reihen von Salzen zuläßig erschien. Die einfachste Erklärungsweise dieser Abweichungen ist die, anzunehmen, es existiren zwei verschiedne Gruppen schwefelsaurer Salze; in den einen hätte das Radikal SO_4 das Atomvolum 236, in den andern das 186. Die ersteren haben wir oben durchgegangen, für die zweite wollen wir jetzt die Rechnung führen und sie mit der Beobachtung vergleichen. Die zweite Gruppe umfaßt die schwefelsauren Salze von Bleioxyd, Baryt, Kali, Strontian; in dem ersten nehmen wir wieder das Metall mit seinem ursprünglichen Atomvolum an, in den letztern geben wir den Metallen das ihnen nach §. 15 zustehende Atomvolum. So erhält man:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Schwefelsaures					
Bleioxyd . .	1895	$Pb + SO_4$	114+186=300	6,32	6,30 Mohs; 6,17 Karsten.
Baryt . . .	1458	$Ba + SO_4$	143+186=329	4,43	4,45 Mohs; 4,20 Karsten.
Kali	1091	$K + SO_4$	234+186=420	2,60	2,62 Karsten; 2,66 Kopp.
Strontian .	1148	$Sr + SO_4$	108+186=294	3,90	3,95 Breithaupt; 3,59 Karsten.

Diese Rechnungen stimmen vollkommen mit den Beobachtungen.

§. 19.

Ich will noch kurz einige weniger untersuchte Reihen von Salzen hierher setzen.

In den chromsauren Salzen kann man CrO_4 mit dem Atomvolum 228 annehmen:

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Chromsaures					
Bleioxyd . . .	2046	$Pb + CrO_4$	114+228=342	5,98	5,95 Breithaupt; 6,00 Mohs.
Kali	1241	$K + CrO_4$	234+228=462	2,69	2,64 Karsten; 2,70 Kopp.

In den wolframsauren kann man WO_4 mit dem Atomvolum 244 annehmen:

Wolfcamsaures					
Bleioxyd . . .	2877	$Pb + WO_4$	114+244=358	8,04	8,0 Gmelin's Angabe; 8,1 Leonhard's Angabe.
Eisenoxydul .	1922	$Fe + WO_4$	44+244=288	6,67	7,1 Gmelin's Angabe.
Kalkerde . . .	1839	$Ca + WO_4$	60+244=304	6,05	6,04 Karsten; 6,03 Meißner.

Das wolframsaure Eisenoxydul wurde bis jetzt nur in seinem natürlich vorkommenden Zustand, ohne Rücksicht auf seine Reinheit, untersucht. Sonst stimmt die Rechnung sehr genau mit den Beobachtungen.

§. 20.

Die Dichtigkeit mehrerer Chlormetalle läßt sich auf die Art erklären, daß wir in ihnen Cl_2 mit dem Atomvolum 196 annehmen. Aus dieser Annahme gehen folgende berechuete Dichtigkeiten, verglichen mit den beobachteten, hervor:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Chlorblei . . .	1736	$Pb + Cl_2$	114+196=310	5,60	5,68 — 5,80 Karsten; 5,24 — 5,34 Monro.
Chlorsilber . .	1794	$Ag + Cl_2$	130+196=326	5,50	5,50—5,57 Karsten; 5,55 Boullay; 5,13 Herapath.
Chlorbaryum .	1299	$Ba + Cl_2$	143+196=339	3,83	3,86 Boullay; 3,70 Karsten.
Chlornatrium .	733	$Na + Cl_2$	130+196=326	2,25	natürlich: 2,26 Mohs. künstlich: 2,15 Kopp; 2,08 Karsten.

Die Annahme, das Atomvolum von $Cl_2 = 196$ zu setzen, wird durch die vorhergehenden vier Chlormetalle unterstützt. Allein zur Erklärung der Dichtigkeit der andern Chlormetalle reicht man damit nicht aus; man muß vielmehr wieder annehmen, daß zwei Gruppen von Chlormetallen existiren, deren erste wir eben durchgingen, und in deren zweiten das Chlor mit dem Atomvolum $Cl_2 = 245$ zu supponiren ist. In diese zweite Gruppe gehörten nachfolgende Salze:

Chlorammonium	669	$Am + Cl_2$	218+245=463	1,44	1,45 Wattson; 1,50 Kopp; 1,53 Mohs.
Chlorcalcinm .	698	$Ca + Cl_2$	60+245=305	2,29	2,21—2,27 Boullay; 1,92 Karsten.
Chlorkalium . .	932	$K + Cl_2$	234+245=479	1,94	1,94 Kopp; 1,92 Karsten.
Chlorkupfer . .	1234	$2\,Cu + Cl_2$	88+245=333	3,70	3,68 Karsten.
Chlorquecksilber	1708	$Hg + Cl_2$	93+245=338	5,05	5,14 Gmelin's Ang.; 5,42 Boullay; 5,40 Karsten.
	2974	$2\,Hg + Cl_2$	186+245=431	6,90	6,99 Karsten; 6,71 Herapath; 7,14 Boullay.
Chlorstrontium	989	$Sr + Cl_2$	108+245=353	2,80	2,80 Karsten.

Die Resultate dieser Rechnungen schließen sich sehr genau den Beobachtungen an, und es rechtfertigt sich so die Annahme, das Atomvolum des Chlors in ihnen $Cl_2 = 245$ zu setzen.

Noch hat man über das specifische Gewicht des Zinnchlorids einige unverbürgte Angaben. Keine aber

der in diesem Paragraph gemachten Annahmen für das Atomvolum des Chlors vermag die angegebne Dichtigkeit dieser Verbindung zu erklären; indeß dürfte jetzt noch eine besondre Annahme zu diesem Zweck nutzlos sein, so lange nur Eine Verbindung dieselbe zu verlangen scheint.

§. 21.

Die Dichtigkeit der Jod= und Brommetalle ist weniger vielseitig untersucht, als die der bis jetzt besprochnen Salze, und die einzelnen Angaben darüber weichen oft bedeutend unter einander ab. Doch will ich in Kürze hier berühren, was die Versuche darüber zu ergeben scheinen, wenn auch wahrscheinlich ist, daß wiederholte Beobachtungen in den nachstehenden Erklärungsweisen manches ändern werden.

Die Dichtigkeit mehrerer Jodmetalle läßt sich annähern so erklären, daß man darin das Jod mit dem Atomvolum $J_2 = 361$ enthalten annimmt. Diese Vorstellungsweise paßt auf folgende Salze:

Substanz	Atom=gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Jodblei	2872	$Pb + J_2$	114+361=475	6,05	6,02 Karsten; 6,11 Boullay.
Jodquecksilber.	2844	$Hg + J_2$	93+361=454	6,26	6,32 Boullay; 6,20 Karsten.
	4110	$2\,Hg + J_2$	186+361=547	7,51	7,64 Karsten; 7,75 Boullay.
Jodsilber . . .	2930	$Ag + J_2$	130+361=491	5,97	5,61 Boullay; 5,03 Karsten.

Aber diese Annahme erklärt nicht die Dichtigkeit des Jodkaliums; auch weicht die Berechnung der Dichtigkeit des Jodsilbers stark von Karsten's Beobachtung ab. Es kann dies veranlassen, eine zweite Klasse anzunehmen in welcher das Atomvolum $J_2 = 463$ ist; danach hat man:

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Jodkalium . .	2068	$K + J_2$	234+463=697	2,97	2,91 Karsten; 3,08—3,10 Boullay.
Jodsilber . . .	2930	$Ag + J_2$	130+463=593	4,94	5,03 Karsten; 5,61 Boullay.

Über die Dichtigkeit der Brommetalle hat man nur einige Angaben von Karsten. Nach diesen hätte man anzunehmen:

das Atomvolum von $Br_2 = 233$ in:

Bromblei . . .	2272	$Pb + Br_2$	114+233=347	6,55	6,63 Karsten.
Bromsilber . .	2330	$Ag + Br_2$	130+233=363	6,42	6,35 Karsten.

Das Atomvolum von $Br_2 = 290$ in:

Bromquecksilber	2244	$Hg + Br_2$	93+290=383	5,85	5,92 Karsten.
	3510	$2Hg + Br_2$	186+290=476	7,37	7,31 Karsten.

Das Atomvolum von $Br_2 = 375$ in:

Bromkalium .	1468	$K + Br_2$	234+375=609	2,41	2,41 Karsten.

Diese Annahmen lassen sich sämmtlich nur durch wenige Versuche controliren, und bedürfen noch sehr der Bestätigung oder vielmehr der Berichtigung durch neue Beobachtungen.

§. 22.

Folgendes scheint mir aus der mitgetheilten Übersicht sich mit Gewißheit herauszustellen: die versuchte Erklärungsweise läßt sich bei den am genausten bekannten Gruppen von Körpern am einfachsten durchführen.

Die am wenigsten untersuchten Klassen von Körpern, die Verbindungen, welche gewöhnlich nur in kleinen Mengen zu Gebot stehen und deren Dichtigkeit relativ unsicher bekannt ist, machen die meisten Annahmen verschiedner Atomvolume für denselben Bestandtheil nöthig. — Je genauer eine Gruppe analoger Verbindungen studirt ist, mit um so weniger Annahmen reicht man zu der Erklärung derselben aus. — Es läßt sich also mit Grund hoffen, daß genauere und vervielfachte Untersuchungen die angenommne Erklärungsweise immer mehr vereinfachen werden, und diese scheint mir deshalb mindestens als Hülfsmittel, viele Thatsachen unter Einen Gesichtspunkt zu fassen, Beachtung zu verdienen.

§. 23.

Wir wollen etwas genauer untersuchen, was unsre Betrachtungsweise in Betreff der Salze eigentlich leistet.

Wir haben zwei Arten von Verbindungen zu unterscheiden: solche, worin der correspondirende Bestandtheil ein schweres Metall ist, und solche, worin er ein leichtes Metall ist. Bei den erstern nehmen wir das Metall mit seinem ursprünglichen Atomvolum im Salze enthalten an; wir haben also da nur von der Annahme für das Atomvolum des Radikals zu sprechen. Bei den letztern kommt noch eine Annahme hinzu: die für das Atomvolum des Metalls in seinen Salzen.

Wenn wir für die letztern Verbindungen eine Annahme rechtfertigen wollen, müssen wir die andre voraussetzen. Wir wollen also zuerst sehen, in wiefern die für die leichten Metalle in ihren Salzen angenommnen Atomvolume zulässig sind.

Wenn wir die Annahme für das Atomvolum des salzbildenden Radikals, wie sie aus den Verbindungen

mit den schweren Metallen hervorgeht, für zulässig anerkennen, so erklärt die Annahme, daß jedem leichten Metall in seinen Salzen Ein eigenthümliches (in §. 15 aufgestelltes) Atomvolum zustehe, die Dichtigkeit aller mit Zuverlässigkeit bekannten Salze dieser Metalle. Und zwar erklärt

die	Annahme	des	Atomvolums	des	Ammoniums	die	Dichtigkeit	von	2 Ammoniaksalzen
"	"	"	"	"	Baryums	"	"	"	4 Baryt "
"	"	"	"	"	Calciums	"	"	"	5 Kalk "
"	"	"	"	"	Kaliums	"	"	"	5 Kali "
"	"	"	"	"	Magnesiums	"	"	"	4 Magnesia "
"	"	"	"	"	Natriums	"	"	"	4 Natron "
"	"	"	"	"	Strontiums	"	"	"	4 Strontian "

(Die Brom- und Jodmetalle sind nicht mitgerechnet.)

Eine Annahme für das Atomvolum eines leichten Metalls in seinen Salzen erklärt also die Dichtigkeit von zwei bis fünf seiner Salze, so viel deren grade mit Sicherheit auf ihr specifisches Gewicht untersucht sind; und eine solche Annahme leistet mithin etwas. — Aber die Richtigkeit der Annahme für das Atomvolum des Radikals muß erst noch genauer geprüft werden.

Die eine Annahme, daß in den kohlensauren Salzen CO_3 mit dem Atomvolum 151 enthalten sei, erklärt die Dichtigkeit von fünf kohlensauren Salzen schwerer Metalle in Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Ich rechne hier das Zinksalz, dessen Dichtigkeit wir abweichend fanden, nicht mit.)

Dieselbe Annahme, verknüpft mit der, daß den leichten Metallen die in §. 15. aufgestellten und so eben gerechtfertigten Atomvolume zustehen, erklärt die Dichtigkeit von sechs kohlensauren Salzen leichter Metalle.

Dieselbe Annahme erklärt weiter die Dichtigkeit von zwei Doppelsalzen.

Zur Erklärung der Dichtigkeit von dreizehn kohlensauren Salzen reicht mithin Eine Annahme für das Atomvolum des salzbildenden Radikals hin.

Die eine Annahme, daß in den salpetersauren Salzen das Radikal N_2O_6 das Atomvolum = 358 habe, dient zur Erklärung der Dichtigkeit aller untersuchten salpetersauren Salze schwerer Metalle, deren Zahl sich indeß nur auf zwei beläuft. Aber dieselbe Annahme gibt, verbunden mit der für das Atomvolum der leichten Metalle in den Salzen, auch die Dichtigkeit von fünf salpetersauren Salzen leichter Metalle. Eine Annahme für das Atomvolum von N_2O_6 erklärt also das specifische Gewicht von allen untersuchten (sieben) salpetersauren Salzen.

Bei den schwefelsauren Salzen reichte eine Annahme für das Atomvolum von SO_4 zur Erklärung der Dichtigkeit aller der Beobachtung unterworfnen Salze nicht aus; es waren deren zwei nöthig.

Dadurch, daß wir dem Radikal SO_4 in einigen seiner Salze das Atomvolum 236 zutheilten, ergab sich die Erklärung der Dichtigkeit der schwefelsauren Salze von drei schweren und von drei leichten Metallen; diese Eine Annahme erklärt also die Dichtigkeit von sechs schwefelsauren Salzen.

Die Annahme eines andern Atomvolums für SO_4 (= 186) in einer andern Gruppe von Salzen diente dazu, von der Dichtigkeit der schwefelsauren Salze Eines schweren und drei leichter Metalle eine Vorstellung zu geben; die Eine Annahme erklärte die Dichtigkeit von vier schwefelsauren Salzen.

Bei den Chlormetallen zeigten sich gleichfalls zwei Annahmen für das Atomvolum des Chlors in diesen Verbindungen nöthig.

Eine Annahme, das Atomvolum von $Cl_2 = 196$ gesetzt, erklärte die Dichtigkeit der Chloride von zwei schweren und von zwei leichten Metallen, die Dichtigkeit von vier Chlormetallen.

Eine andere Annahme, das Atomvolum von $Cl_2 = 245$ gesetzt, erklärte die Dichtigkeit von drei Chlorverbindungen schwerer und von vier Chlorverbindungen leichter Metalle, erklärte also die Dichtigkeit von sieben Chlorverbindungen.

(Das specifische Gewicht des Zinnchlorids, wie es gewöhnlich angegeben wird, erklärte sich durch keine dieser Annahmen befriedigend.)

Ich glaube nicht, daß aus den Jod- und Brommetallen jetzt noch eine Stütze für eine Betrachtungsweise entnommen werden kann, indem die Dichtigkeiten dieser Verbindungen noch zu unvollkommen bekannt sind. Doch diente auch bei ihnen in den oben versuchten Erklärungsweisen fast stets Eine Annahme dazu, die Dichtigkeit mehrerer Verbindungen zu erklären.

Genauer als diese Salze, aber in geringerer Anzahl, sind die Salze der Chromsäure und der Wolframsäure untersucht. Auch zur Erklärung der Dichtigkeit dieser Salze reicht stets Eine Annahme für das Atomvolum des Radikals hin, um von dem specifischen Gewicht mehrerer (aller genauer untersuchten) Salze übereinstimmend mit der Beobachtung einen Begriff zu geben.

Diese Zusammenstellung ergibt wohl hinlänglich, daß keine Annahme nutzlos gemacht wurde, daß jede ihren Zweck, möglichst viele Thatsachen zu erklären, erfüllt.

§. 24.

Es ist jetzt noch übrig, die von mir hier gegebne Betrachtungsweise über die Art, wie man sich das Atomvolum der Salze constituirt zu denken hat, mit der von Schröder aufgestellten zu vergleichen. Schröder hat für mehrere Reihen von Salzen Formeln versucht, welche von den oben als den wahrscheinlichsten angegebnen sehr oft bedeutend abweichen, obgleich da wie bei Schröder die Wasserstoffsäurentheorie zu Grund gelegt war.

Von Salzen hat Schröder nur über die salpetersauren, die schwefelsauren und die Chlorsalze sich ausgesprochen. — Die schweren Metalle nimmt er darin mit ihrem ursprünglichen Atomvolum enthalten an, womit unsre obige Darstellung übereinstimmt.

Ich muß hier bemerken, daß Schröder nicht die Beobachtungen über die Dichtigkeit aller Salze angeführt hat, welche bekannt sind und die in Betracht gezogen und vorgelegt werden müssen, um ein Urtheil über die Zulässigkeit der angewandten Erklärungsweise zu motiviren, sondern nur die zu seiner Theorie passenden. Dadurch wird eine Vergleichung der Zulässigkeit seiner Ansichten mit der der unsrigen erschwert.

Ich lasse nun die Formeln folgen, welche Schröder für die Salze aufgestellt hat. Ich theile das Atomvolum mit, welches er für jeden Bestandtheil annimmt, und das aus dem so gefundnen Atomvolum und dem oben gegebnen Atomgewicht jeder Verbindung berechnete specifische Gewicht.

Für die salpetersauren Salze hat Schröder folgende Formeln gegeben:

	berechnetes Atomvolum	berechn. Dichtigkeit
Salpeters. Blei:	$\left\{\begin{matrix} Pb + N_2O_6 \\ 113 + 360 = 473 \end{matrix}\right\}$	 4,38
Salpeters. Silber:	$\left\{\begin{matrix} Ag + N_2O_6 \\ 130 + 360 = 490 \end{matrix}\right\}$	 4,34

Diese Rechnungen stimmen mit den oben (§. 17) mitgetheilten Beobachtungen gut, wie denn auch unsre Annahme für das Atomvolum von N_2O_6 von der Schröder's nur unbedeutend abweicht.

Alle andern Beobachtungen über die Dichtigkeit salpetersaurer Salze hat Schröder unberücksichtigt gelassen.

Für die schwefelsauren Salze der schweren Metalle gibt Schröder folgende Formeln:

	berechnetes A. V.	berechnete Dichtigk.
Schwefels. Kupfer:	$\begin{Bmatrix} Cu + SO_4 \\ 44 + 237 = 281 \end{Bmatrix}$	. . 3,54
Schwefels. Silber:	$\begin{Bmatrix} Ag + SO_4 \\ 130 + 237 = 367 \end{Bmatrix}$	. . 5,32
Schwefels. Zink:	$\begin{Bmatrix} Zn + SO_4 \\ 58 + 237 = 295 \end{Bmatrix}$	. . 3,40

Diese berechneten Dichtigkeiten stimmen wieder gut mit den beobachteten. Auch fällt unsre Annahme für das Atomvolum von SO_4 mit der von Schröder aufgestellten beinahe zusammen.

Aber bei den schwefelsauren Salzen der leichten Metalle ergeben sich um so größere Abweichungen zwischen beiden Ansichten. Schröder gibt für folgende Salze folgende Formeln:

	berechnetes A. V.	berechnete Dichtigk.
Schwefels. Natron:	$\begin{Bmatrix} Na + SO_4 \\ 104 + 237 = 341 \end{Bmatrix}$	. . 2,62
Schwefels. Magnesia:	$\begin{Bmatrix} Mg + SO_4 \\ 52 + 237 = 289 \end{Bmatrix}$	. . 2,62
Schwefels. Kalk:	$\begin{Bmatrix} Ca + SO_4 \\ 52 + 237 = 289 \end{Bmatrix}$	. . 2,96
Schwefels. Strontian:	$\begin{Bmatrix} Sr + SO_4 \\ 51 + 237 = 288 \\ 86 + 237 = 323 \end{Bmatrix}$	. . 3,99 . . 3,55
Schwefels. Baryt:	$\begin{Bmatrix} Ba + SO_4 \\ 83 + 237 = 320 \\ 111 + 237 = 348 \end{Bmatrix}$	. . 4,56 . . 4,19

Von diesen Vorstellungen weichen die unsrigen meist bedeutend ab; was die Salze von Magnesium und Calcium betrifft, ist die Differenz nur gering, indem hier nur die Annahmen über das Atomvolum der Metalle in den Salzen etwas differiren, die Annahme für das Atomvolum des Radikals aber beinahe dieselbe bleibt. Das Magnesium und das Calcium nimmt Schröder mit $^{2}/_{3}$ eines ihnen hypothetisch zugeschriebnen (und zwar sehr problematischen) ursprünglichen Atomvolums in ihren Salzen enthalten an. — In dem schwefelsauren Natron setzt Schröder das Atomvolum des Natriums bedeutend anders, als wir es oben aufstellten, voraus; er setzt es Na = 104 = $^{1}/_{3}$ seines ursprünglichen Atomvolums. Ich habe das Atomvolum des Natriums in seinen Salzen deßhalb Na = 130 angenommen, weil die Salze des Silbers mit den entsprechenden des Natriums vollkommen gleiches Atomvolum theilen (was sowohl aus den direkten Beobachtungen der Dichtigkeit hervorgeht, als auch daraus, daß die Salze des Silbers mit denen des Natriums vollkommen isomorph zu sein scheinen), und weil das Atomvolum des Silbers in seinen Salzen höchst wahrscheinlich gleich seinem ursprünglichen Ag = 130 ist, worin auch Schröder selbst übereinstimmt. — Von dem Strontium und dem Baryum nimmt Schröder an, daß sie mit zwei verschiednen Atomvolumen mit demselben Radikal in Verbindung treten können; eine Annahme, die sich nur darauf stützt, daß die verschiednen Beobachtungen über die Dichtigkeit des Schwerspaths und des Cölestins etwas differiren (was bei natürlich vorkommenden Körpern meist der Fall ist). Will man freilich die Rechnung mit jeder einzelnen Beobachtung in Übereinstimmung bringen, so sieht man sich zu solchen Annahmen veranlaßt, die isolirt dastehend nur zur Erklärung Eines Versuchs dienen, und überdieß unter einander aller Übereinstimmung ermangeln. So sollte man glauben, stünden doch wenigstens nach Schröder's Theorie §. 13 die beiden Atomvolume, in welchen sich jedes der gedach-

ten Metalle mit SO_4 verbinden soll, in demselben Verhältniß; aber nach Schröder soll Baryum bald mit $1/2$, bald mit $2/3$, Strontium aber bald mit $1/2$ bald mit $5/6$ des hypothetischen ursprünglichen Atomvolums in Verbindung mit SO_4 treten.

Wir fanden oben, daß zur Erklärung der Dichtigkeit aller schwefelsauren Salze zwei Annahmen für das Atomvolum des salzbildenden Radikals nöthig erschienen. Schröder hat nur Eine Annahme dafür gemacht, allein dies beweist Nichts für eine größre Einfachheit seiner Ansicht, denn er ignorirt gänzlich die Beobachtungen, welche zu einer zweiten Annahme zunächst zwingen, nehmlich die über die Dichtigkeit des schwefelsauren Bleis, dessen specifisches Gewicht uns doch so genau bekannt ist. Die Dichtigkeit dieses Körpers läßt sich schlechterdings nicht mit der Annahme erklären, daß SO_4 in ihm das dafür von Schröder angenommne Atomvolum habe, wenn man darin, wie in den andern Bleisalzen, das Blei mit seinem ursprünglichen Atomvolum voraussetzt. — Auf diese Weise, durch stillschweigendes Übergehen von untersuchten Körpern, darf keine scheinbare Einfachheit der Erklärung und Übereinstimmung mit der Erfahrung vorgestellt werden.

Für die Chloride gibt Schröder die Formeln:

		berechnetes A. V.	berechnete Dichtigk.
Chlorblei: . .	$Pb + Cl_2$ $113 + 222$	$= 335$	. . . 5,18
Chlorsilber: .	$Ag + Cl_2$ $130 + 222$	$= 352$	. . . 5,10
Calomel: . . .	$2Hg + Cl_2$ $186 + 222$	$= 408$	. . . 7,29
Sublimat: . . .	$Hg + Cl_2$ $93 + 222$	$= 315$	. . . 5,42
Chlornatrium:	$Na + Cl_2$ $104 + 222$	$= 326$	. . . 2,25
Chlorkalium:	$K + Cl_2$ $283 + 222$	$= 505$	. . . 1,85

Eine Vergleichung mit den Beobachtungen (§. 20) zeigt, daß die Rechnungen Schröder's, besonders für die ersteren Körper, nicht genau mit den Beobachtungen stimmen. Schröder nimmt das Atomvolum des Chlors in seinen Metallverbindungen zu $^2/_3$ seines ursprünglichen Atomvolums an; wir machten oben andre, aus den beobachteten Dichtigkeiten der Chloride direkt abgeleitete, Annahmen, welche mir den Resultaten der Versuche besser zu entsprechen scheinen. — Für das Kalium nimmt Schröder an, es sei mit $^1/_2$, für das Natrium, es sei mit $^1/_3$ seines ursprünglichen Atomvolums in dem Chlorsalz enthalten. — Das gewöhnlich angegebne specifische Gewicht des Zinnchlorids läßt sich nach Schröder's Annahmen eben so wenig erklären, als nach den oben von mir versuchten.

Wir wollen nun zunächst eine Lücke ausfüllen, welche Schröder gelassen hat, indem er seine Ansicht durch Vergleichung der Resultate derselben mit Versuchen begründen wollte: wir wollen auch die Dichtigkeit derjenigen Salze nach seinen Erklärungsweisen berechnen, welche er ignorirt hat.

Das Atomvolum des Kaliums in seinen Salzen nimmt Schröder zu 283 an, das des Radikals N_2O_6 zu 360. Das Atomvolum des salpetersauren Kalis wäre hiernach = 643, und seine Dichtigkeit = 1,97. Diese Rechnung stimmt noch mit den Beobachtungen.

Bei dem schwefelsauren Kali ist dies nicht der Fall. In den schwefelsauren Salzen nimmt Schröder SO_4 mit dem Atomvolum 237 an, und daraus und aus dem von ihm supponirten Atomvolum für das Kalium in seinen Salzen ergibt sich das Atomvolum des schwefelsauren Kalis = 520 und seine Dichtigkeit = 2,10. Diese Rechnung ist durchaus unverträglich mit den Beobachtungen.

Für das Natrium in seinen Salzen setzt Schröder das Atomvolum zu 104, und für das salpetersaure Natron berechnet sich so das Atomvolum zu 464, das specifische Gewicht zu

2,30. Diese Rechnung verträgt sich noch mit den Beobachtungen, wenn sie auch von denselben mehr abweicht, als unsre §. 17 geführte.

Von den Beobachtungen ganz widerlegt werden endlich Schröder's Annahmen für das Atomvolum von Baryum und Strontium in ihren Salzen, obgleich die Annahme eines doppelten Atomvolums für jedes dieser Metalle mehr Aussicht auf mögliche Übereinstimmung zwischen der Rechnung nach einem derselben und der Erfahrung macht.

Aus Schröder's Annahme, daß in den Salzen das Baryum mit dem Atomvolum 83 oder 111, in den salpetersauren Salzen das Radikal mit dem Atomvolum 360 enthalten sei, folgt das Atomvolum des salpetersauren Baryts = 443 oder = 471, das specifische Gewicht = 3,69 oder = 3,47. Keine von beiden Rechnungen ist nach Karsten's Beobachtung (§. 17) nur entfernt richtig.

Für das Chlorbaryum hat man nach Schröder's Annahmen (das Atomvolum des Chlors in den Chlorsalzen zu Cl_2 = 222 gesetzt) das Atomvolum 305 oder 333, das specifische Gewicht 4,26 oder 3,90. Die erstere Rechnung ist nach Karsten's Beobachtung (§. 20) durchaus falsch; die letztere stimmt damit überein.

Für den salpetersauren Strontian hat man nach Schröder's Annahmen (indem das Strontium mit dem Atomvolum Sr = 51 oder = 86 in die Salzverbindungen eingehen können soll) das Atomvolum 411 oder 446, die Dichtigkeit 3,22 oder 2,94. Von diesen Rechnungen stimmt die erstere nicht mit Karsten's Beobachtung (§. 17), aber die zweite.

Führt man aber die Rechnung für das Chlorstrontium nach Schröder's Annahmen, so erhält man keine auch nur entfernte Übereinstimmung mit der Erfahrung. Danach hätte das Chlorstrontium das Atomvolum 273 oder 308, die Dichtigkeit = 3,62 oder 3,21. Beide Rechnungen werden von Karsten's Beobachtung (§. 20) als falsch zurückgewiesen.

Das Vorstehende beweist wohl genügend, daß die Schröder'schen Annahmen sich in keiner Weise so allgemein anwenden lassen, wie aus Schröder's Darstellung zu folgen scheint, daß vielmehr, ohne daß für das salzbildende Radikal weniger Annahmen, als nach unsrer oben mitgetheilten Ansicht sich ergaben, nöthig würden, auch noch für dasselbe leichte Metall in seinen verschiednen Salzen verschiedne Atomvolume anzunehmen wären. Unsre obige Darstellung ist also einfacher, und erklärt noch außerdem mehr Thatsachen, als die Schröder'sche. Der Grund davon liegt darin, daß bei der erstern die unmittelbar aus den Beobachtungen folgenden Größen als Annahmen adoptirt wurden, und keine Correction derselben durch ein Gesetz (das der Volumsändrung in s. g. einfachen Verhältnissen) versucht wurde, auf welches erst die unmittelbar bestimmten Annahmen, wenn es wahr wäre, hinleiten müßten, und das, a priori eingeführt, nothwendig die bemerkten Unrichtigkeiten in eine Erklärungsweise bringen muß. Es ist unnöthig, hier noch auf Einzelnheiten in der Schröder'schen Theorie über die Constitution des Atomvolums der Salze einzugehen, zu zeigen, daß nach ihr die entsprechenden Silber- und Natriumsalze nicht gleiches Atomvolum hätten, u. s. w.

Bevor wir die Betrachtung der Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie besprechen, wollen wir das Atomvolum der Oxyde näher untersuchen.

§. 25.

Die Dichtigkeit vieler Oxyde von schweren Metallen läßt sich in der Art erklären, daß man annimmt, der Sauerstoff sei in ihnen mit dem Atomvolum O = 32, das Metall aber mit seinem ursprünglichen, enthalten. Dahin gehören:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Bleioxyd . . .	1394	Pb + O	114+32=146	9,55	9,50 Boullay; 9,28 Herapath; 9,21 Karsten.
Cadmiumoxyd	797	Cd + O	81+32=113	7,05	6,95 Karsten.
Kupferoxyd . .	496	Cu + O	44+32= 76	6,53	6,43 Karsten; 6,13 Boullay; 6,40 Herapath.
Manganoxydul	446	Mn + O	44+32= 76	5,87	4,73 Herapath.
Quecksilberoxyd	1366	Hg + O	93+32=125	10,9	11,0 Boullay; 11,1 Herapath; 11,2 Karsten.
Zinkoxyd . . .	503	Zn + O	58+32= 90	5,48	5,43 Mohs; 5,60 Boullay; 5,73 Karsten.
Zinnoxydul . .	835	Sn + O	101+32=133	6,28	6,67 Herapath.
Molybdänoxyd	799	Mo +2O	69+64=133	6,01	5,67 Bucholz.
Titansäure . .	504	Ti +2O	57+64=121	4,16	4,18 Klaproth; 4,20—4,25 Breithaupt.
Bleiüberoxyd .	1494	Pb +2O	114+64=178	8,40	8,90 Herapath; 8,92 Karsten.
Antimonoxyd .	1913	2 Sb +3O	240+96=336	5,69	5,78 Boullay; 5,57 Mohs.
Bleiüberoxydul	2889	2 Pb +3O	228+96=324	8,91	8,94 Musschenbroek; 8,60 Karsten; 9,20 Boullay.
Eisenoxyd . . .	978	2 Fe +3O	88+96=184	5,31	5,23 Boullay; 5,25 Mohs.
Kobaltoxyd . .	1038	2 Co +3O	88+96=184	5,64	5,32 Herapath; 5,60 Boullay.
Ilmenit. . . .	942	{Fe, Ti} +3O	{44, 57} +96=197	4,78	4,73—4,79 Breithaupt; 4,75—4,78 Kupffer.
Wismuthoxyd	2960	2 Bi +3O	270+96=366	8,09	8,17 Karsten; 8,21 Herapath; 8,45 Royer u. Dumas.

Ich habe in die vorstehende Tabelle einige Oxyde aufgenommen, deren Dichtigkeit nicht genau durch die Annahme, das Atomvolum O = 32 zu setzen, erklärt wird, nehmlich: Manganoxydul, Zinnoxydul, Molybdänoxyd, Bleiüberoxyd. Das Atomvolum dieser Oxyde ist uns meist nur durch Einen Versuch bekannt, und die Kenntniß desselben mithin noch unsicher. Es schien mir angemessen, diese Oxyde unter der allgemei-

nen Annahme für das Atomvolum des Sauerstoffs aufzuführen, welche ihre Dichtigkeit annähernd zu erklären scheint, und dabei auf die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung aufmerksam zu machen, als für jedes dieser Oxyde eine besondre Annahme für das Atomvolum des Sauerstoffs zu versuchen, die jeder weitern Begründung entbehren müßte.

Betrachten wir hingegen die Oxyde, für welche unsre Rechnung mit der Erfahrung stimmt, so finden wir, daß die Dichtigkeit von zwölf Metalloxyden durch die Eine Annahme, das Atomvolum des Sauerstoffs sei in ihnen O = 32, genügend erklärt wird.

Aber nicht alle Oxyde lassen sich mittelst dieser Annahme erklären, und zwar sind die, welche zu noch andern Annahmen zwingen, zum Theil so genau untersucht, daß nicht zu erwarten steht, eine noch schärfere Beobachtung ihrer Dichtigkeit werde sie der eben besprochnen Gruppe von Oxyden anreihen.

Den Sauerstoff mit dem Atomvolum O = 16 in ihnen anzunehmen, veranlassen folgende Oxyde:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Antimonige Säure	1006	$Sb + 2O$	120+32=154	6,53	6,53 Boullay; 6,70 Karsten.
Zinnoxyd	935	$Sn + 2O$	101+32=133	7,03	6,96 Mohs; 6,90 Boullay; 6,64 Herapath.
Chromoxyd . . .	1003	$2Cr + 3O$	138+48=186	5,39	5,21 Wöhler.

Den Sauerstoff hingegen mit dem Atomvolum O = 64 in ihnen anzunehmen, scheinen folgende Oxyde zu verlangen:

Kupferoxydul . .	892	$2Cu + O$	88+64=152	5,87	5,75 Karsten, Royer u. Dumas; 6,05 Herapath.
Quecksilberoxydul	2632	$2Hg + O$	186+64=250	10,5	10,69 Herapath; 8,95 Karsten.
Silberoxyd . . .	1452	$Ag + O$	130+64=194	7,48	7,14 Herapath; 7,25 Boullay; 8,26 Karsten.
Molybdänsäure .	899	$Mo + 3O$	69+192=261	3,44	3,46 Bergmann, Thomson; 3,49 Berzelius.
Wolframsäure . .	1483	$W + 3O$	69+192=261	5,68	5,27 Herapath; 6,12 Berzelius; 7,14 Karsten.

Zur Erklärung der Dichtigkeit der Oxyde der schweren Metalle, in welchen wir die letztern stets mit ihrem ursprünglichen Atomvolum voraussetzen, wären also drei verschiedne Annahmen für das Atomvolum des Sauerstoffs nöthig.

§. 26.

Ich will hier die Ansichten einschalten, nach welchen Schröder das Atomvolum der Oxyde constituirt ansieht. — Was die Oxyde (MO) von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink angeht, so sieht er das Atomvolum derselben auf dieselbe Weise zusammengesetzt an, wie dies im vorhergehenden Paragraphen angenommen wurde; nur gibt er dem Sauerstoff darin das Atomvolum 33,8; eine Verschiedenheit der Annahme, welche innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen liegt und deßhalb keinen erheblichen Unterschied zwischen Schröder's Ansicht und der meinigen begründet. — Im Zinnoxydul nimmt er den Sauerstoff mit dem Atomvolum $O = \frac{3}{4} . 33,8$, in dem Quecksilberoxyd mit dem $O = \frac{5}{6} . 33,8$ an. Was die erstere Annahme betrifft, so scheint sie mir durch die einzige Beobachtung Herapath's nicht genugsam gerechtfertigt, die Differenz, welche sich zwischen unsrer Rechnung und der Beobachtung §. 25 ergab, vielmehr innerhalb der Fehlergrenze zu liegen, welche man den Versuchen des genannten Beobachters zutrauen kann. Das specifische Gewicht des Quecksilberoxyds scheint mir nach unsrer §. 25 dargelegten Ansicht berechnet eben so genau mit den Beobachtungen zu stimmen, als bei den andern Oxyden der Fall ist, hinsichtlich deren unsre Ansichten mit denen Schröder's übereinkommen; und eine besondre Voraussetzung für das Atomvolum des Sauerstoffs in diesem Oxyd erscheint somit unnöthig. Beide Annahmen von Schröder trifft der Vorwurf, daß jede grade nur zur Erklärung Einer bestimmten Beobachtung gemacht wurde, und an weiter keiner andern analogen Verbindung sich rechtfertigen läßt.

Für das Manganoxydul hat Schröder die Annahme gemacht, der Sauerstoff sei in ihm mit dem Atomvolum $O = {}^3/_2 . 33,8$ enthalten. Unsre Berechnung §. 25 stimmt nicht genau mit Herapath's Beobachtung; da man aber weiß, daß das Manganoxydul nur mit großer Vorsicht rein zu erhalten ist, so glaube ich, daß eine einzelne Beobachtung der Dichtigkeit dieses Körpers nicht zu einer besondern Annahme berechtigt. Schröder hat mit dieser seiner Annahme für das Atomvolum des Sauerstoffs noch die Dichtigkeit des Manganüberoxyds (MnO_2) in Verbindung zu bringen gesucht; die Beobachtungen über das specifische Gewicht dieses Körpers sind so unsicher und abweichend, daß man mit gar keiner Sicherheit nur irgend annähernd sein Atomvolum kennt.

Was die Ansicht Schröder's über das Atomvolum des Zinnoxyds und der antimonigen Säure anlangt, so stimmt damit unsre Erklärungsweise §. 25 überein. — Der Dichtigkeit der Titansäure hat Schröder eine andre Deutung unterlegt, als wir oben; er nimmt in ihr das Titan mit ${}^3/_2$ seines ursprünglichen Atomvolums an, den Sauerstoff mit dem Atomvolum $O = 16$. Wir haben hier nicht nur wieder eine einzelne Annahme zur Erklärung einer einzelnen Thatsache, wir haben hier auch die Aufopferung der Voraussetzung, auf welcher eigentlich die Begründung der ganzen Vorstellungsweise über das Atomvolum der Verbindungen beruht, nehmlich: die schweren Metalle mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in ihren Verbindungen vorauszusetzen. Unsre oben §. 25 gegebne Erklärung stimmt vollkommen mit den Beobachtungen überein, und vereinigt noch außerdem eine große Gruppe von Sauerstoffverbindungen, ohne für das Titan in der Titansäure ein andres als sein ursprüngliches Atomvolum anzunehmen. Die Folgerungen, zu welchen man kommt, wenn man der Schröder'schen Ansicht nicht den Vorzug gibt, werde ich in §. 37 besprechen. — Für das braune Bleioxyd, PbO_2, nimmt Schröder das Atomvolum des Sauerstoffs zu $O = {}^3/_4 . 33,8$ an. Diese Annahme gibt aller-

dings ein mit den Beobachtungen genauer übereinstimmendes Resultat, als unsre §. 25 gemachte; allein da sie fast einzig wieder nur für diesen Körper gilt, so ist ihre Zulässigkeit nicht genugsam bewiesen.

Schröder hat sich auch noch über die ihm wahrscheinliche Constitution des Atomvolums der Verbindungen aus Molybdän und Sauerstoff geäußert, allein da ihm hier der Irrthum untergelaufen ist, das ursprüngliche Atomvolum des Molybdäns = 104 zu setzen, während es doch = 69 ist, so läßt sich eigentlich keine Vergleichung zwischen unsern §. 25 gegebnen Erklärungsweisen und den seinigen versuchen. Das von Schröder gesetzte Atomvolum des Molybdäns wäre = $\frac{3}{2}$ seines ursprünglichen; auch hier wäre also wieder davon abgewichen, die schweren Metalle in ihren Verbindungen mit ihrem ursprünglichen Atomvolum vorauszusetzen.

In Hinsicht auf das Atomvolum des Kupferoxyduls, Quecksilberoxyduls und Silberoxyds stimmt unsre Ansicht mit der Schröder's überein (dieser nimmt darin den Sauerstoff mit dem Atomvolum 2 + 33,8 an). Wenn Schröder aber glaubt, es existire außer dem Silberoxyd vom specifischen Gewicht 7,48 noch eine isomere Modification desselben von dem 8,26, so ist dies wieder eine zur Erklärung nur Einer Beobachtung gemachte Annahme, die gar keinen Nutzen hat, und überdieß als höchst unwahrscheinlich dasteht, indem keine einzige chemische Thatsache bekannt ist, welche die Existenz von zwei isomeren Silberoxyden anzeigt.

Es sind zwei Fehlerquellen, welche die Beobachtungen über die Dichtigkeit des Silberoxyds leicht afficiren können: der feine pulverförmige Zustand desselben, welcher die Dichtigkeit etwas zu klein ausfallen lassen wird, und die leichte Reducirbarkeit des Oxyds zu Metall, welche das specifische Gewicht leicht bedeutend zu groß erscheinen lassen kann. Compensiren werden sich diese beiden Fehlerquellen nicht leicht. Bei den Beobachtungen Boullay's und Herapath's scheint die erstere, bei der Karsten's die zweite im Spiel gewesen zu sein.

In dem Vorstehenden sind die Gründe enthalten, welche zur Annahme der Schröder'schen Erklärungsweise oder der meinigen bewegen können. Die erstere hat den Vorzug, daß sie Alles erklären zu können glaubt, für alle Verbindungen Formeln aufstellen, jede Beobachtung, falsch oder wahr, mit einer Rechnung scheinbar belegen kann, und daß der Urheber derselben ihre Zulässigkeit und Wahrheit nebst den Folgerungen daraus als gewiß ansieht. Die letztere glaubt, eine Erklärung nur an größren Gruppen analoger Körper versuchen zu können, und ist nur als ein Hülfsmittel aufgestellt, die verschiednen Thatsachen mit einem geistigen Band zu verknüpfen; sie ist nur als wahrscheinlich gegeben, und die Gründe, welche sie mir wahrscheinlich und annehmbar erscheinen lassen, sind bei der specielleren Auseinandersetzung derselben in den betreffenden Paragraphen dargelegt.

Unsre Erklärungsweise kann sonach nicht versuchen, für die Constitution des Atomvolums der Oxyde leichter Metalle Formeln aufzustellen, indem diese Metalle in ihren Oxyden nicht mit ihrem ursprünglichen Atomvolum enthalten sein können, und keine andern Verbindungen von ihnen, welche den Oxyden analog wären, auf ihr specifisches Gewicht untersucht sind. Schröder hat für sie Formeln gegeben. Für die Erklärung der Dichtigkeit Eines leichten Metalloxyds kommt da zu der Annahme für das Atomvolum des Sauerstoffs in ihm noch eine für das des leichten Metalls. Ich habe mich oben §. 4 über die Erklärungen ausgesprochen, welche mehr Annahmen machen, als Thatsachen zu erklären sind.

Nach Schröder sollen in ihren Oxyden Kalium und Natrium, jedes mit 1/3 ihres ursprünglichen Atomvolums, in den Salzen aber Kalium mit 1/2, Natrium mit 1/3 des ursprünglichen Atomvolums enthalten sein. Die Annahme der Ändrung des ursprünglichen Atomvolums in einfachen Verhältnissen führt also auf keine allgemeiner gültigen Verändrungszahlen, sondern für jede einzelne Verbindung ist eine besondre Annahme eines Ändrungsverhältnisses nöthig.

§. 27.

Ich will hier noch die Dichtigkeit der Schwefelmetalle berühren, da sie noch am ersten mit den Oxyden zu vergleichen sind. Die Angaben über die Dichtigkeit derselben sind minder zuverlässig als die für die vorhergehenden Verbindungen im Allgemeinen; die Bereitung der künstlich darzustellenden Verbindungen gibt nach manchen Methoden bloße Gemische aus Metall und Schwefel, die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle sind oft sehr mit fremdartigen Bestandtheilen verunreinigt. Wir werden so, um die über die Dichtigkeit dieser Verbindungen gebotnen Thatsachen zu gruppiren, zu mehr Annahmen gezwungen, als bei irgend einer andern der bis jetzt betrachteten Klassen.

Die schweren Metalle setzen wir wieder mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in ihren Schwefelverbindungen enthalten voraus.

Es wäre anzunehmen, der Schwefel gehe mit dem Atomvolum S = 53 ein in die Verbindungen:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Schwefelnickel . .	571	Ni + S	44+ 53= 97	5,86	geschmolzen: 5,76 Breithaupt.
Eisenkies	741	Fe + 2S	44+106=150	4,94	natürlich: 4,90 Karsten; 5,0 Mohs, Breithaupt. künstlich: 4,5 Breithaupt.

(Unter der Bezeichnung Nickelglanz wird meist ein Mineral von andrer Zusammensetzung und Dichtigkeit verstanden.)

In vielen Schwefelmetallen kann man das Atomvolum des Schwefels S = 78 annehmen.

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Schwefelblei	1495	Pb + S	114 + 78 = 192	7,78	natürlich: 7,76 Beudant. künstlich: 7,51 Karsten.
Kupferglanz	993	2Cu + S	88 + 78 = 166	5,97	natürlich: 5,74 Mohs; 5,57 Herapath. künstlich: 5,98 Karsten.
Molybdänglanz . . .	1001	Mo + 2S	69 + 156 = 225	4,45	natürlich: 4,44 Seibert; 4,59 Mohs.
Doppelt Schwefelzinn	1137	Sn + 2S	101 + 156 = 257	4,43	künstlich: 4,42 Boullay; 4,60 Karsten.
Wismuthglanz . . .	3263	2Bi + 3S	270 + 234 = 504	6,47	nat.: 6,55 Mohs; 6,4 Glocker's Angabe. künstlich: 7,0 Karsten.
Antimonglanz	2215	2Sb + 3S	240 + 234 = 474	4,67	natürlich: 4,62 Mohs; 4,63 Breithaupt. künstlich: 4,75 Karsten.

Zur Erklärung der Dichtigkeit sehr vieler Schwefelmetalle dient die Annahme, daß darin der Schwefel mit dem Atomvolum S = 94 enthalten sei.

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Einfach Schwefelkupfer	597	Cu + S	44 + 94 = 138	4,33	künstlich: 4,16 Karsten.
Manganglanz	547	Mn + S	44 + 94 = 138	3,96	natürlich: 3,95—4,01 Leonhard's Ang.
Schwefelzink	604	Zn + S	58 + 94 = 152	3,91	künstlich: 3,92 Karsten; nat.: 4,03 Mohs.
Einfach Schwefelzinn	936	Sn + S	101 + 94 = 195	4,80	künstlich: 4,85 Karsten. natürlich: 4,35 Leonhard's Angabe.
Schwefelsilber	1553	Ag + S	130 + 94 = 224	6,93	künstlich: 6,85 Karsten. natürlich: 6,9—7,2 Leonhard's Angabe; 7,19 Mohs.
Zinnober	1467	Hg + S	93 + 94 = 187	7,84	natürlich: 8,1 Mohs. künstlich: 8,0 Karsten; 8,1 Boullay.

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Silberkupferglanz . .	2546	$\left\{\begin{matrix}2Cu\\Ag\end{matrix}\right\}+2S$	$\left\{\begin{matrix}88\\130\end{matrix}\right\}+188=406$	6,26	natürlich: 6,26 Stromeyer.
Buntkupfererz	2526	$\left\{\begin{matrix}Fe\\4Cu\end{matrix}\right\}+3S$	$\left\{\begin{matrix}44\\176\end{matrix}\right\}+282=502$	5,03	natürlich: 5,00 Mohs; 5,0 Gmelin's Ang.
Kupferkies	1137	$\left\{\begin{matrix}Fe\\Cu\end{matrix}\right\}+2S$	$\left\{\begin{matrix}44\\44\end{matrix}\right\}+188=276$	4,12	natürlich 4,17 Mohs; 4,16 Gmelin's Ang.

Die complicirteren (natürlich vorkommenden und gewöhnlich nicht ganz reinen) Schwefelverbindungen scheinen sich nach dem in dem Vorstehenden Enthaltnen einfach zusammen zu setzen.

Das dunkle Rothgüldigerz besteht aus 3 Atomen Schwefelsilber und 1 Atom Antimonglanz. Sein Atomvolum ist hiernach = 672 + 474 = 1146, und daraus und aus seinem Atomgewicht (6872) berechnet sich sein specifisches Gewicht zu 5,99. Breithaupt beobachtete es zu 5,79 bis 5,84; Mohs zu 5,83.

Das Antimonfahlerz besteht aus 3 Atomen Kupferglanz, 6 Atomen Bleiglanz und 3 Atomen Antimonglanz. Sein Atomvolum ist also = 498 + 1152 + 1432 = 3082. Da sein Atomgewicht = 18600 ist, so folgt sein specifisches Gewicht = 6,00. Nach Mohs ist es = 5,76.

Einige Schwefelmetalle scheinen sogar noch die Annahme nöthig zu machen, daß in ihnen der Schwefel mit dem Atomvolum S = 110 enthalten sei.

Schwefelcadmium . .	898	Cd + S	81 +110=191	4,70	natürlich: 4,8 Brooke und Connel. künstlich: 4,61 Karsten.
Schwefelplatin . . .	1434	Pt + S	57 +110=167	8,53	künstlich: 8,5 Böttger; 6,2 Davy.

Der Annahmen für das Atomvolum des Schwefels, um die Dichtigkeit aller genauer untersuchten Schwefelmetalle zu erklären, sind sonach nicht wenige. Genauere Untersuchungen der Dichtigkeit verringern vielleicht die Anzahl derselben.

§. 28.

Es ist jetzt noch übrig, die eben gegebnen Erklärungsweisen mit den von Schröder aufgestellten zu vergleichen. — Zur Erklärung des Atomvolums der verschiednen Schwefelmetalle nimmt Schröder an, der Schwefel sei darin bald mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten (in SnS_2 und ZnS), bald mit $^4/_5$ desselben (in Cu_2S, AgS, Sb_2S_3, Bi_2S_3, PbS) oder mit $^3/_4$ desselben (in SnS) oder mit $^2/_3$ desselben (in NiS) oder mit $^1/_2$ desselben (in FeS) oder gar mit $^8/_{15}$ desselben (in einer angenommnen isomeren Modification von Bi_2S_3). Das sind viele Annahmen zur Erklärung der Dichtigkeit von 10 Schwefelmetallen. Von diesen geht noch SnS_2 ab, indem dafür Schröder sich in dem Atomgewicht geirrt hat. — Die Verschiedenheit einiger Angaben über das specifische Gewicht des natürlichen und des künstlichen Schwefelwismuths veranlaßten Schröder anzunehmen, in dem erstern sei der Schwefel mit $^4/_5$, in dem letztern mit $^8/_{15}$ seines ursprünglichen Atomvolums enthalten, natürliches und künstliches Schwefelwismuth wären zwei isomere Körper. Ich muß gestehen, daß, abgesehen von dem nicht allzu einfachen Verdichtungsverhältniß $^8/_{15}$, die Differenz zwischen den §. 27 angegebnen Beobachtungen mir zu einer solchen Annahme kein genügender Grund zu sein scheint, indem Beobachtungen für dieselben, auf dieselbe Art erhaltnen, Schwefelverbindungen manchmal eben so stark differiren.

Schröder's Rechnungen auf die oben mitgetheilten Beobachtungen angewandt, ergeben nicht einmal die Übereinstimmung, welche sich nach unsrer Betrachtungsweise zeigte, die mit weniger Annahmen mehr Körper, alle mit einiger Zuverlässigkeit untersuchte Schwefelverbindungen der schweren Metalle, umfaßt.

§. 29.

Das Arsenik steht in chemischer Beziehung den Metalloiden näher, als den Metallen. Auch in Beziehung auf das Atomvolum scheint es nicht den ersteren angereiht werden zu können.

Man kennt das Atomvolum von $As_2\ O_3$ und $As_2\ O_5$, und das von As S und $As_2\ S_3$. In keiner dieser beiden Reihen von Verbindungen kann das Arsenik mit seinem ursprünglichen Atomvolum angenommen werden, wenn der andre Bestandtheil in je zwei Verbindungen aus denselben Bestandtheilen in verschiednen Verhältnissen mit demselben Atomvolum enthalten sein soll. Es ergibt sich dies einfach, wenn man eine Rechnung versucht, wie sie in §. 11 gezeigt wurde. Sucht man indeß, mit welchem Atomvolum jeder der Bestandtheile in den Verbindungen anzunehmen wäre, wie in §. 12, so wird man veranlaßt, für das Atomvolum des Arseniks in seinen Verbindungen mit Metalloiden As = 119 zu setzen, und für das Atomvolum des Sauerstoffs in den Säuren dieses Körpers wäre O = 32, für das Atomvolum des Schwefels in den Schwefelverbindungen wäre S = 78 anzunehmen: zwei Annahmen, welche oben §. 25 und §. 27 zur Erklärung der Dichtigkeit vieler Oxyde und Schwefelmetalle dienten. Danach hätte man:

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Arsenige Säure	1249	2As + 3O	238 + 96 = 334	3,71	3,70—3,72 Karsten; 3,69—3,74 Guibourt.
Arseniksäure .	1440	2As + 5O	238 + 160 = 398	3,87	3,73 Karsten.
Realgar . . .	671	As + S	119 + 78 = 197	3,41	3,34 Brisson; 3,54 Karsten; 3,56 Mohs.
Auripigment .	1543	2As + 3S	238 + 234 = 472	3,27	3,31 Musschenbroek; 3,46 Karsten; 3,48 Mohs.

Mittelst Einer Annahme, das Atomvolum des Arseniks in diesen Verbindungen **As** $=$ 119 zu setzen, ließen also diese verschiednen Oxyde und Schweflungsstufen sich den in den vorhergehenden Paragraphen betrachteten einfach anreihen. Diese Art der Vorstellung hat nicht denselben Grad der Wahrscheinlichkeit, wie die im Frühern enthaltnen Erklärungsweisen, indem viele Annahmen (nehmlich mit der für das Atomvolum des Arseniks noch die für das Atomvolum des Sauerstoffs und des Schwefels) zusammenkommen; doch werden im Ganzen mehr Thatsachen erklärt, als Annahmen gemacht wurden: drei Annahmen erklären die Dichtigkeit von vier Verbindungen.

Unsre Erklärungsweise stimmt hier im Wesentlichen mit der von Schröder aufgestellten überein. Von den Oxydationsstufen des Arseniks hat Schröder nur die arsenige Säure berücksichtigt. Dem Arsenik gibt er darin das Atomvolum $= \frac{3}{2}$ seines ursprünglichen (vergl. §. 36). Dem Sauerstoff gibt Schröder in der undurchsichtig gewordnen Säure das Atomvolum **O** $=$ 33,8, in der glasig durchsichtigen das **O** $= \frac{2}{3} \cdot 33{,}8$, und nimmt an, darauf beruhe der Unterschied zwischen beiden Modificationen der Säure. — So lange das specifische Gewicht der Säure in beiden Modificationen nicht genauer bestimmt ist, als bis jetzt, wo noch Widersprüche darüber stattfinden, so lange die letztere Annahme für das Atomvolum des Sauerstoffs nur zur Erklärung Einer einzigen Thatsache dient: so lange ermangelt eine solche Vorstellung der nöthigen Begründung.

Das Arsenik geht auch mit Metallen Verbindungen ein; hierin scheint für es das Atomvolum **As** $=$ 74 anzunehmen zu sein. Man hat hiernach, wenn man die schweren Metalle in diesen Verbindungen mit ihrem ursprünglichen Atomvolum annimmt:

Substanz	Atom-gewicht.	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Kupfernickel .	840	Ni+As	44+ 74 =118	7,11	natürlich: 7,29 Berthier.
Speiskobalt .	1309	Co+2As	44+148 =192	6,82	natürlich: 6,46 Gmelin; 6,6 Leonhard's Angabe.

Wir fanden oben, daß der Schwefel in einigen Schwefelmetallen mit dem Atomvolum S = 53 anzunehmen sei (§. 27). Setzen wir dieses Atomvolum des Schwefels auch in folgenden Doppelverbindungen dieser Metalle voraus, so erhalten wir:

Arsenikkies . .	2020	Fe+2As Fe+2S	44+148 44+106 =342	5,91	natürlich: 5,84 Breithaupt.
Nickelglanz . .	2082	Ni+2As Ni+2S	44+148 44+106 =342	6,09	natürl.: 6,09—6,13 Pfaff; 6,23—6,33 Breithaupt.
Kobaltglanz .	2080	Co+2As Co+2S	44+148 44+106 =342	6,08	natürlich: 6,04—6,07 Breithaupt.

Vorhin bestimmten wir das Atomvolum des Auripigments, oben §. 27 das des Schwefelsilbers. — Das lichte Rothgüldigerz besteht aus 1 Atom des erstern auf 3 Atome des letztern; sein Atomvolum ist hiernach = 472 + 672 = 1144; sein Atomgewicht ist = 6201; seine Dichtigkeit also = 5,42. Mohs gibt sie zu 5,52 an.

§. 30.

Andre Oxyde und Schwefelverbindungen sind zu wenig und in zu geringer Anzahl untersucht, als daß man irgend einen wahrscheinlichen Schluß auf die Constitution ihres Atomvolums ziehen dürfte. Ich will nur

noch eine, durch Schröder gefundne, Übereinstimmung mittheilen. Setzt man für das Atomvolum des Wasserstoffs $H_2 = 80$, und gibt dem Sauerstoff, wie in den meisten Oxyden §. 25, das Atomvolum $O = 32$, so erklärt sich auf diese Art befriedigend die Dichtigkeit beider Oxydationsstufen des Wasserstoffs. Man hat:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Wasser	112	$H_2 + O$	80+32=112	1,00	Angenommene Einheit.
Wasserstoffsuperoxyd	212	$H_2 + 2O$	80+64=144	1,47	1,45 Thénard.

Es werden also eigentlich hier nicht mehr Thatsachen erklärt, als Annahmen gemacht sind; es ist nur bemerkenswerth, daß die Voraussetzung, jeder der beiden Bestandtheile sei in jeder dieser Verbindungen mit dem Atomvolum enthalten (vergl. §. 12), darauf hinführt, dem Sauerstoff in den Oxyden des Wasserstoffs dasselbe Atomvolum zuzutheilen, wie in denen der Metalle. — Viel Gewicht kann man indeß auf dieses Zusammentreffen nicht legen: die Dichtigkeit der Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff läßt sich nicht wie die der Verbindungen von Schwefel mit Metallen erklären; die Formeln, welche Schröder dafür aufgestellt hat, kann ich mit Stillschweigen übergehen: in ihnen sind mehr angenommne Größen, als Thatsachen erklärt werden.

§. 31.

Ich komme nun zu einem wichtigen Gegenstand: zur Beantwortung der Frage, ob die Betrachtung der Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie, vom Gesichtspunkt der Atomvolumtheorie aus betrachtet, eben so zuläßig ist, als die nach der Wasserstoffsäurentheorie. Die Fragen, auf welche hier eingegangen werden muß, sind: Läßt sich aus unsrer Betrachtungsweise ein entscheidender Beweis für oder gegen die Wasserstoffsäuren- oder die Sauerstoffsäurentheorie führen? Und wenn das nicht der Fall ist: läßt sich wenigstens

ein Schluß auf die größere Wahrscheinlichkeit der einen oder der andern Theorie ziehen?

Schröder hat Formeln für das Atomvolum mehrerer Salze nach der Wasserstoffsäurentheorie aufgestellt, und glaubte damit den Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie gegeben zu haben. So leicht läßt sich aber die Sache nicht abthun. Auch nach der Sauerstoffsäurentheorie lassen sich Formeln für das Atomvolum der Salze aufstellen, und zwar mit demselben Recht, womit Schröder viele der von ihm gegebnen aufgestellt hat: wenn man nöthigen Falls für jedes Salz eine besondre Annahme mittelst der einfachen Atomvolumverändrungszahlen macht. — Ein absoluter Beweis für die Richtigkeit der einen oder der andern Ansicht über die Constitution der Salze läßt sich bis jetzt schon deßhalb mit der Atomvolumtheorie nicht führen, weil diese selbst nicht absolut bewiesen ist, weil diese nur ein Hülfsmittel, eine mehr oder minder wahrscheinlich richtige Vorstellungsweise ist.

Eine andre Frage ist aber die, welche der beiden Theorien durch eine Betrachtung in dem Sinn, wie sie im Vorliegenden versucht ist, wahrscheinlicher wird. — Kann man auch nicht zugestehen, daß eine absolute Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder der andern Theorie bis jetzt auf diesem Wege *) (am wenigsten wie es Schröder hingestellt hat) möglich ist, so will ich doch wenigstens versuchen, das zur Beantwortung der Frage, welche Theorie für die Atomvolume der Verbindungen eine einfachere und somit wahrscheinlichere Betrachtungsweise gestattet, Nöthige hier darzustellen.

---

*) Ich kann hier nur Dasjenige über die Vorzüglichkeit der einen oder der andern Theorie anführen, was aus der Betrachtung der Dichtigkeit der chemischen Verbindungen sich dafür ergibt. Ich habe an einem andern Ort einen direkteren, und meines Bedünkens entscheidenden, Beweis für die Richtigkeit der Wasserstoffsäurentheorie geführt. Vergl. meine physikalisch-chemischen Beiträge; Theil I.; Frankfurt 1841. Pag. 213, f.

Die oben (Paragraph 16 bis 23) vorgelegten Ansichten über das Atomvolum der Salze scheinen mir mit vieler Wahrscheinlichkeit zu ergeben, daß bei einzelnen Gruppen der gleichnamige (§. 9) Bestandtheil mit demselben Atomvolum enthalten ist. Wir waren im Stand mittelst Einer Annahme für den gleichnamigen Bestandtheil die Dichtigkeit einer ganzen Klasse von Salzen genügend und vollständig zu erklären; bei andern Klassen waren dafür zwei verschiedne Annahmen nöthig (§. 23). — Wenn die Betrachtung nach der Sauerstoffsäurentheorie mit eben so vielen Annahmen ebenso viele Thatsachen eben so genau erklärt, als dies bei der Betrachtung nach der Wasserstoffsäurentheorie der Fall war, so bietet sie, von diesem Standpunkt aus betrachtet, dieselbe Wahrscheinlichkeit; erklärt sie mit weniger Annahmen eben so viele Thatsachen, so müssen wir sie als die wahrscheinlichere anerkennen. Braucht sie aber zur Erklärung von eben so vielen Thatsachen mehr Annahmen, so steht sie an Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffsäurentheorie nach.

Das Letztere ist der Fall. Ich will dies an den Verbindungen der schweren Metalle zeigen, in welchen wir oben das Metall mit seinem ursprünglichen Atomvolum anzunehmen uns veranlaßt fanden; weil diese Verbindungen überhaupt die sind, welche am wenigsten Annahmen nöthig machen, über deren Constitution des Atomvolums wir am relativ sichersten urtheilen können. Der Grund davon, daß die Betrachtung der Atomvolume der Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie mehr Annahmen nöthig macht, als die nach der Wasserstoffsäurentheorie, ist nun sehr einfach.

Wäre bei allen Oxyden schwerer Metalle von der Form MO das Atomvolum ausgedrückt durch

$$MO = M + x$$

wo x eine und dieselbe Annahme für das Atomvolum des Sauerstoffs in dem Oxyd, M das ursprüngliche Atomvolum des Metalls, MO das beobachtete Atomvolum des Oxyds bedeutet; wäre

weiter für jedes Sauerstoffsalz — zusammengesetzt nach der Wasserstoffsäurentheorie $M + R$, wo R das salzbildende Radikal (die hypothetische trockne Säure + Ein Atom Sauerstoff) bedeutet — zusammengesetzt nach der Sauerstoffsäurentheorie $MO + R_1$, wo R_1 die hypothetische trockne Säure bedeutet — das beobachtete Atomvolum MR gegeben durch

$$MR = M + X$$

wo M wieder das ursprüngliche Atomvolum des schweren Metalls, X aber eine und dieselbe Annahme für das Atomvolum des Radikals R in den Salzen bedeutet: so machte die Erklärung der Atomvolume der Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie nicht mehr Annahmen nöthig, als die nach der Wasserstoffsäurentheorie. Es wäre alsdann das Atomvolum einer Klasse von Salzen nach der Wasserstoffsäurentheorie:

$$MR = M + X$$

und ebenso nach der Sauerstoffsäurentheorie

$$MO, R_1 = MO + (X - x)$$

Aber diese gleiche Einfachheit der Anwendung beider Theorien setzt voraus, daß die Atomvolume aller Oxyde, die Eine Klasse von Salzen bilden, mit derselben Annahme für x gegeben sind; daß die Atomvolume aller Salze mit gleicher Säure nach der Wasserstoffsäurentheorie mit derselben Annahme für X erklärbar sind. Das findet nicht statt. Für viele Oxyde, Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w., reichten wir oben (§. 25) mit der Annahme $x = 32$ aus; für das Silberoxyd, das in Hinsicht auf seine Salze den vorhergehenden Oxyden ganz analog ist, war diese Annahme offenbar unzuläßig; in ihm mußte, übereinstimmend mit andern ihm in andrer Beziehung analogen Oxyden, der Sauerstoff mit dem Atomvolum $O = 64$ angenommen werden.

Wir haben also schon zwei Gruppen von analoge Salze bildenden Oxyden, welche sich dadurch unterscheiden, daß das Atomvolum des Sauerstoffs in ihnen verschieden angenommen

werden muß. In der einen sei dieses = x, in der andern = y. Das Atomvolum der einen ist also gegeben durch

$$MO = M + x$$

das der andern durch

$$MO = M + y$$

Wir konnten nun oben §. 17 nach der Wasserstoffsäurentheorie die Dichtigkeit aller untersuchten salpetersauren Salze mittelst Einer Annahme für das Atomvolum des Radikals $N_2 O_6$ erklären. Diese Erklärungsweise umfaßte das salpetersaure Bleioxyd wie das salpetersaure Silberoxyd. Betrachten wir aber die salpetersauren Salze als nach der Sauerstoffsäurentheorie constituirt, so hat der Sauerstoff des alsdann im salpetersauren Bleioxyd enthaltnen Bleioxyds ein andres Atomvolum, als der Sauerstoff des im salpetersauren Silberoxyd enthaltnen Silberoxyds. Nach der Sauerstoffsäurentheorie kann man die Dichtigkeit aller untersuchten salpetersauren Salze nicht mehr mittelst Einer Annahme für das Atomvolum der hypothetischen trocknen Salpetersäure erklären: es werden deren zwei nöthig. In einigen salpetersauren Salzen muß man die hypothetische trockne Salpetersäure mit dem Atomvolum (X — x), in andern mit dem (X — y) annehmen.

Die größre Zahl der Annahmen, welche die Sauerstoffsäurentheorie gegenüber der Wasserstoffsäurentheorie nöthig macht, ist noch viel bedeutender, wenn die letztre nicht mit Einer Annahme für das Atomvolum des supponirten Radikals ausreicht (wie bei den schwefelsauren Salzen §. 18), wenn nach ihr die Salze mit derselben Säure in zwei Gruppen zerfallen, wo für jede Gruppe ein besondres Atomvolum für das Radikal anzunehmen ist; wenn man hat

entweder $MR = M + X$

oder $MR = M + Y$

denn die Betrachtung derselben Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie kann nun zur Aufstellung von vier Gruppen veranlassen, wo bei jeder Gruppe für das Atomvolum der hypothetischen

trocknen Säure eine besondre Annahme nöthig wird, indem nun das Atomvolum des Salzes gegeben sein kann

entweder durch: $MO + R_1 = MO + (X - x)$
oder " $MO + R_1 = MO + (X - y)$
" " $MO + R_1 = MO + (Y - x)$
" " $MO + R_1 = MO + (Y - y)$

Die größre Einfachheit der Betrachtungsweise nach der Wasserstoffsäurentheorie, die Nothwendigkeit, daß die Sauerstoffsäurentheorie mehr Annahmen nöthig macht und nöthig machen muß, kann kaum evidenter bewiesen werden.

§. 32.

Die Betrachtung der Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie macht, wie wir so eben dargethan haben, mehr Annahmen für das Atomvolum des negativen Bestandtheils nothwendig, als die nach der Wasserstoffsäurentheorie. Auf der andern Seite aber kann man vielleicht sagen, die Betrachtung der Salze nach der Sauerstoffsäurentheorie bedürfe nicht der Annahmen für das eigenthümliche Atomvolum der leichten Metalle in ihren Salzen, welche die Wasserstoffsäurentheorie § 15 nöthig hatte, und allerdings, wenn es sich ergäbe, daß die Voraussetzung, in den Salzen der schweren Metalle sei das Metalloxyd mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten, sich gradezu auch auf die Salze der leichten Metalle erstrecken lasse, so läge hierin ein Wahrscheinlichkeitsgrund für die Sauerstoffsäurentheorie, indem diese da von beobachteten Größen ausgehen könnte, wo sich die Wasserstoffsäurentheorie auf supponirte stützen muß. Wir müssen prüfen, ob dieser Vorzug der Sauerstoffsäurentheorie zu gut kommt.

Hierzu ist nöthig, die ursprünglichen Atomvolume der Oxyde der leichten Metalle nach den besten Beobachtungen zusammen zu stellen:

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Ursprüngl. Atomvolum	Dichtigkeit
Baryt . .	957	BaO	202	3,93 Karsten.
Kalkerde	356	CaO	112	3,18 Boullay; 3,16 Karsten.
Kali. . .	590	KO	222	2,66 Karsten.
Magnesia	258	MgO	81	3,20 Karsten.
Natron .	391	NaO	140	2,80 Karsten.
Strontian	647	SrO	165	3,93 Karsten.

(ich füge hier das ursprüngliche Atomvolum noch eines Oxyds hinzu, da es im Folgenden noch einmal vorkommen wird:)

Thonerde	642	Al_2O_3	164	3,91 Mohs.

Die Frage nun, ob man in den Salzen die Oxyde der leichten Metalle eben so mit ihrem ursprünglichen Atomvolum enthalten annehmen kann, wie die der schweren, ohne daß dadurch neue Annahmen für das Atomvolum der hypothetischen trocknen Säure nothwendig werden, läßt sich beantworten, ohne eine ganz ins Einzelne gehende Vergleichung der Resultate der Rechnung nach dieser Annahme mit den Beobachtungen vorzunehmen. — Wäre die Annahme nämlich begründet, so müßten die Differenzen zwischen den Atomvolumen der leichten Metalloxyde unter einander und die zwischen den Atomvolumen der leichten und der schweren Metalloxyde dieselben sein, wie die zwischen den betreffenden Salzen selbst. Es ist wohl zu bemerken, daß man hinsichtlich der ersten Differenz den Schluß nicht umkehren darf, denn die Atomvolume der Oxyde der leichten Metalle könnten auch um gleichviel zu groß und zu klein sein, und so, ohne die Annahme zu begründen, daß sie mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in die Salze eingehen, doch gleiche Differenzen wie die Atomvolume dieser Salze zeigen. Dieses letztere zu beachten, ist in der That Grund vorhanden. Das Atomvolum eines Strontiansalzes ist (im Durchschnitt aus den Bestimmungen der kohlen-, salpeter- und schwefelsauren Salze abgeleitet) um 35 kleiner als das des entsprechenden Barytsalzes, und das ursprüngliche Atomvolum des Strontians ergibt sich aus der in diesem Paragraph mitgetheilten Zusammenstellung um 37 kleiner als

das des Baryts. Diese nahe Übereinstimmung beweist nichts gegen die Sauerstoffsäurentheorie, aber nach dem eben Bemerkten auch nichts für sie. Wir wollen uns also zu andern Salzen wenden, von denen wir uns ein entscheidenderes Urtheil versprechen dürfen. Keine sind, nach der Ähnlichkeit ihres ganzen chemischen Verhaltens, mehr geeignet zu einem solchen Versuch, als die von Bleioxyd verglichen mit denen von Baryt und Strontian. Die Salze von Bleioxyd haben ein um 29 kleineres Atomvolum als die correspondirenden Barytsalze, aber das ursprüngliche Atomvolum des Bleioxyds ist um 56 kleiner als das des Baryts. Das Atomvolum der Salze von Bleioxyd ist um 6 größer als das der entsprechenden Strontiansalze, aber das ursprüngliche Atomvolum des Bleioxyds ist um 19 kleiner als das des Strontians.

Solche Vergleichungen lassen sich noch in Menge aufstellen; sie beweisen, daß, wenn man nicht die Zahl der Annahmen für das Atomvolum der Säure in den Salzen unbeschränkt vermehren will, die Oxyde der leichten Metalle **nicht** mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in den Salzen angenommen werden können. — Die ganz verschiedne Constitution, welche man nach der Sauerstoffsäurentheorie für die ausgezeichnet ähnlichen, immer gleiches Atomvolum ergebenden, Verbindungen von Silberoxyd und Natron annehmen müßte, spricht gleichfalls gegen die Wahrscheinlichkeit der Sauerstoffsäurentheorie, indem diese Oxyde selbst nicht entfernt gleiches Atomvolum zeigen.

Die Kalisalze haben im Allgemeinen ein um 104 größeres Atomvolum als die entsprechenden Natronsalze (wir geben in den Salzen dem Kalium das Atomvolum 234, dem Natrium das 130, §. 15). Nach **Karsten's** Beobachtungen ist aber das Atomvolum des Kalis um 82 größer, als das des Natrons. Wir haben hier wieder eine, gegen die Sauerstoffsäurentheorie sprechende, Abweichung, auf welche indeß wenig Gewicht zu legen ist, indem die Dichtigkeiten dieser beiden Oxyde nur sehr

unvollkommen untersucht werden können. Ich habe auch die Differenz zwischen den Atomvolumen der Kali= und Natronsalze nur deßhalb hervorgehoben, um zu zeigen, wie sie unverändert, stets mit der aus unsrer Annahme für das Atomvolum des Kaliums und des Natriums in den Salzen sich ergebenden übereinstimmend, bis in die verwickeltesten Verbindungen dieselbe bleibt. Feldspath und Albit sind correspondirende Kalium= und Natriumverbindungen. Das specifische Gewicht des Feldspaths ist nach Rose, Hofmann und andern = 2,57; sein Atomgewicht ist = 4652, sein Atomvolum also = 1810. Die Dichtigkeit des Albits ist nach Mohs, Rose, Gmelin = 2,61, sein Atomgewicht ist = 4453; sein Atomvolum ist also = 1706; nehmlich um 104 kleiner, als die entsprechende Kaliverbindung. — Die Folgerungen aus der oben dargelegten Erklärungsweise lassen sich also ziemlich weit durch die Erfahrung controliren.

Die Sauerstoffsäurentheorie hat vor der Wasserstoffsäurentheorie einen entschiednen Vorzug der Einfachheit, was die Betrachtung der basischen und sauren Salze angeht. Die Wasserstoffsäurentheorie betrachtet diese minder einfach, aber doch ungezwungen, als complicirtere Verbindungen neutraler Salze mit andern Körpern; die Untersuchung der Atomvolume dieser Körper, welche sich einfach aus denen ihrer nächsten Bestandtheile ableiten lassen, mag einer spätern ausführlichen Bearbeitung vorbehalten bleiben.

§. 33.

Über die Dichtigkeit andrer Metallverbindungen haben wir zu wenige genaue Beobachtungen, welche eine zusammenhängende Klasse analoger Verbindungen gemeinsam zu betrachten gestatteten. Nur über die Dichtigkeit der Hydrate sind noch Beobachtungen genug vorhanden, um eine Erklärungsweise bei vielen derselben wenigstens versuchen zu können.

Die Dichtigkeit mehrerer Hydrate von Oxyden läßt sich so erklären, daß man darin das Wasser mit dem Atomvolum $H_2O = 78$, den andern Bestandtheil mit seinem ursprünglichen Atomvolum (aus §§. 25 u. 32) enthalten annimmt.

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Magnesiahydrat	370	$MgO + H_2O$	81 + 78 = 159	2,33	natürlich: 2,35 Mohs.
Zinnoxydhydrat	1047	$SnO + H_2O$	133 + 78 = 211	4,96	künstlich: 4,93 Berzelius.
Diaspor . . .	754	$Al_2O_3 + H_2O$	164 + 78 = 242	3,11	natürlich: 3,36 Breithaupt.
Gibbsit	978	$Al_2O_3 + 3H_2O$	164 + 234 = 398	2,46	natürlich: 2,40 Leonhard's Angabe

Zur Erklärung der Dichtigkeit der Hydrate sehr vieler Salze läßt sich annehmen, daß darin das Wasser mit dem Atomvolum $H_2O = 84$, der andere Bestandtheil aber mit seinem ursprünglichen (aus §§. 20 u. 18 entnommenen) Atomvolum enthalten sei. Z. B.:

Krystallisirt.					
Chlorbaryum .	1524	$BaCl_2 + 2H_2O$	339 + 168 = 507	3,00	3,05 Karsten.
schwefels. Kalk	1826	$2CaSO_4 + H_2O$	592 + 84 = 676	2,70	2,76 Mitscherlich's Angabe.
Gyps	1082	$CaSO_4 + 2H_2O$	296 + 168 = 464	2,33	2,33 Beudant; 2,31 Breithaupt.
schwefels. Kupfer	1569	$CuSO_4 + 5H_2O$	280 + 420 = 700	2,24	2,23 Hoffmann; 2,27 Kopp.
„ Mangan	1509	$MnSO_4 + 5H_2O$	280 + 420 = 700	2,15	2,10 Kopp.
„ Nickel .	1758	$NiSO_4 + 7H_2O$	280 + 588 = 868	2,03	2,04 Kopp.
„ Zink . .	1792	$ZnSO_4 + 7H_2O$	294 + 588 = 882	2,03	2,04 Mohs.
„ Magnesia	1546	$MgSO_4 + 7H_2O$	276 + 588 = 864	1,79	1,75 Mohs.

Wieder eine andre Reihe Hydrate von Salzen veranlaßt das Atomvolum des Wassers $H_2O = 96$ zu

setzen. Die ursprünglichen Atomvolume der mit Wasser verbundnen trocknen Salze sind aus §§. 16, 17, 18 entlehnt.

Substanz	Atom-gewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Krystallisirt.					
kohlens. Natron	1563	$Na\,CO_3 + 8H_2O$	281+768=1049	1,49	1,51 Clarke.
	1787	$Na\,CO_3 + 10H_2O$	281+960=1241	1,44	1,42 Haidinger.
" Kalk . .	1192	$Ca\,CO_3 + 5H_2O$	211+480= 691	1,73	1,75 Mitscherlich's Angabe.
salpeters. Kupfer	1510	$CuN_2O_6 + 3H_2O$	402+288= 690	2,19	2,17 Gehler's Angabe.
" Magnesia	1383	$MgN_2O_6 + 4H_2O$	398+384= 782	1,78	1,74 Gmelin's Angabe.
schwefels. Eisen	1614	$Fe\,SO_4 + 6H_2O$	280+576= 856	1,89	1,88 Musschenbroek; 1,83 Mohs.
" Natron	2017	$Na\,SO_4 + 10H_2O$	366+960=1426	1,41	1,48 Mohs; 1,45 Kopp.

Die vorliegenden Versuche zur Erklärung der Dichtigkeit der bekannten Hydrate ordnen doch wenigstens die hierher gehörigen Körper in andre Gruppen als nach dem Alphabet, und legen den Beobachtungen einen bestimmten Sinn unter; auch gewinnt jede gebrauchte Annahme durch die Zahl der Thatsachen, welche sie erklärt, einige Wahrscheinlichkeit.

§. 34.

Im Vorhergehenden habe ich die genugsam untersuchten Metallverbindungen behandelt; sie boten Stoff genug, um Erklärungsweisen zu versuchen und für die Wahrscheinlichkeit derselben Beweisgründe zu geben. Wenden wir uns hingegen zu den Verbindungen der Metalloide unter einander, so finden wir nur sehr wenige Beobachtungen, welche auf Eine Gruppe analog zusammengesetzter Körper sich beziehen. Die einzige

Klasse solcher Verbindungen, über deren Constitution des Atomvolums eine Ansicht mit einiger Sicherheit sich aufstellen läßt, ist die der Chlorverbindungen.

Hier läßt sich die Annahme durchführen, daß das Chlor darin mit dem Atomvolum $Cl_2 = 298$, das mit dem Chlor verbundne Metalloid aber mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten sei. In wiefern diese Voraussetzung annehmbar erscheint, zeigt die Übereinstimmung folgender Rechnungen danach mit der Beobachtung:

Substanz	Atomgewicht	Formel	Berechnetes Atomvolum	Berechn. Dichtigk.	Beobachtete Dichtigkeit
Chlorschwefel .	844	$2S + Cl_2$	202+298= 500	1,69	1,69 Dumas; 1,70 Berthollet; 1,63 Thomson.
	644	$S + Cl_2$	101+298= 399	1,61	1,62 Dumas; 1,68 Karsten.
Chlorkohlenstoff	519	$C + Cl_2$	36+298= 334	1,56	1,55 Faraday; 1,62 Regnault.
	961	$C + 2Cl_2$	36+596= 632	1,52	1,59 Regnault.
Chlorcyan . .	607	$Cy + Cl_2$	160+298= 458	1,32	1,32 Serullas.
Chlorphosphor	1718	$2P + 3Cl_2$	222+894=1116	1,54	1,45 Mitscherlich.

Die Erklärung dieser sechs Thatsachen durch Eine Annahme stimmt hinlänglich mit der Erfahrung. Für eine dieser Verbindungen hat auch Schröder eine Formel gegeben: er nimmt in dem Schwefelchlorür (S Cl) den Schwefel mit dem $^3/_2$=, das Chlor mit dem $^2/_3$ fachen des ursprünglichen Atomvolums enthalten an. Solche Erklärungsweisen, die sich mehr Annahmen erlauben, als sie Thatsachen erklären, kann man Dutzendweise aufstellen; die Wissenschaft aber gewinnt dabei Nichts.

§. 35.

Ich will hier noch über die Differenzen sprechen, welche sich oben bei Vergleichung der Resultate der Rechnung mit den Beobachtungen ergaben. Diese Differenzen scheinen im Allgemeinen als durch Versuchsfehler verursacht angesehen werden zu können, wenn man sie mit den Abweichungen der verschiednen Beobachtungen über denselben Körper unter einander vergleicht. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung ist im Allgemeinen so, daß mir in dieser Hinsicht die oben versuchte Erklärungsweise zu genügen scheint. Diese Übereinstimmung wird gewiß immer größer werden, in einem je gleichmäßigeren Zustand und je reiner die verschiednen Verbindungen dem Versuch unterworfen werden. Der Einfluß, den die Verschiedenheit des Zustands der untersuchten Verbindungen darauf hat, wie weit diese Übereinstimmung statt findet, tritt, wie es scheint, je nach den verschiednen Aggregatzuständen sehr bedeutend hervor. Die Erklärung der Dichtigkeit der flüssigen Verbindungen (wie dies meist die des Chlors mit andern Metalloiden sind) ergab eine größre Übereinstimmung mit der Erfahrung, als dies sonst im Allgemeinen bei den festen Körpern der Fall war. Aber auch für die letztern unter sich scheint in der Verschiedenheit des äußern Zustands eine mögliche Quelle der Differenzen zu liegen. Das in den Chlorsalzen anzunehmende Atomvolum des Chlors leitet sich übereinstimmender aus den Beobachtungen für das geschmolzne Chlorblei und das geschmolzne Chlorsilber ab, als aus denen für diese Substanzen im nicht geschmolznen Zustand (nach Karsten's Versuchen). Doch erscheinen die meisten Angaben, wenn auch auf anerkennenswerthen Autoritäten beruhend, fast noch zu unsicher, als daß sich über die Wirksamkeit eines solchen Einflusses der Verschiedenheit des äußern Zustands etwas Bestimmtes feststellen ließe. In einigen Fällen aber steht diese Verschiedenheit entschieden als Ursache der Abweichung der Rech-

nung von der Erfahrung da. So kann eine möglichst einfache, und deßhalb der Natur zu entsprechen scheinende, Erklärungsweise für den kohlensauren Kalk nur Eine Dichtigkeit geben; da aber demselben je nach der Verschiedenheit seines äußern Zustands, seiner Krystallform, zwei verschiedne Dichtigkeiten zustehen, so kann das Resultat der Rechnung nur mit Einer derselben übereinstimmen, oder muß von beiden abweichen.

Vorerst schien es mir nur vom größten Belang, und als das zunächst zu erstrebende Ziel, allgemeine Erklärungsweisen aufzustellen, die Dichtigkeit möglichst vieler Verbindungen unter wenige allgemeine Gesetze zu reihen. So wird doch für die Ursache des specifischen Gewichts der zusammengesetzten Körper ein Begriff gegeben, und die Dichtigkeiten der verschiednen Verbindungen erhalten einen innerlichen Zusammenhang unter einander; jede Beobachtung der Dichtigkeit gewinnt doch so eine bestimmte Bedeutung, steht nicht mehr isolirt da, sondern führt zu gewissen Folgerungen, und das specifische Gewicht jedes zusammengesetzten Körpers ist überhaupt keine zufällige Eigenschaft mehr, sondern eine nothwendige Folge gewisser allgemeiner Gesetze. Wird dabei nie vergessen, daß die versuchte Erklärungsweise bis jetzt noch nur mehr oder minder große Wahrscheinlichkeit, keine absolute Gewißheit, in sich schließt, so wird sie, durch weitere Forschungen bestätigt oder, wo es nöthig erscheint, abgeändert, der Wissenschaft gewiß ersprießliche Dienste leisten. — Für die einzelnen Fälle, welche bis jetzt noch die oben gegebene allgemeinere Erklärung nicht zu befolgen, die Annahme einer besondern aber nicht zu rechtfertigen scheinen (das kohlensaure Zinkoxyd z. B., §. 16), werden sich bei genaueren Untersuchungen entweder in diesem Augenblick noch unbekannte Ursachen des abweichenden Verhaltens ergeben, oder es werden sich noch ähnliche Fälle herausstellen, welche dann zusammen zu einer Erweiterung oder Ändrung der Erklärungsweise Ursache und Belege abgeben.

Schröder hat eine Quelle der Differenzen zwischen Rechnung und Erfahrung darin zu finden geglaubt, daß er annahm, die verschiednen Substanzen könnten in isomeren, durch ihre Dichtigkeit unterschiednen, Modificationen vorkommen, und der Umstand, daß selten ein Präparat nur Eine Modification enthalte, sondern meist aus einem Gemenge mehrerer bestehe, sei die Ursache der Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung. Diese Annahme ist ganz willkührlich, und ich habe bereits an einem andern Ort (Poggendorff's Annalen, Band LII, Seite 243 ff.) ihre Unzulässigkeit dargethan. — Für jetzt ist danach zu streben, unbefangen, aber mit möglichster Sorgfalt, Untersuchungen anzustellen, um ohne alle solche Vorschützung von Ursachen der Abweichung die Resultate der Beobachtung mit einer möglichst einfachen Erklärungsweise in Übereinstimmung zu bringen.

Eine Erklärungsweise, wie die im Obigen enthaltne, wird durch neue genaue Versuche hinsichtlich der numerischen Größen, welche sie für die Annahmen bei den verschiednen Klassen chemischer Verbindungen zu Grund legt, vervollkommnet werden. In einem je gleichmäßigeren Zustand und je genauer man die verschiedenartigen Verbindungen untersuchen wird, um so einfachere Annahmen werden hinreichen, um so mehr Thatsachen werden sich durch Eine Formel ausdrücken lassen. Und da, wo unsre Erklärungsweise jetzt noch nicht die möglichste Einfachheit zeigt, wo man jetzt für die verschiednen Salze Eines Radikals mit Einer Annahme für das Atomvolum des letztern nicht ausreicht, und verschiedne Gruppen von Salzen, deren jede in Hinsicht auf die Dichtigkeit ein eigenthümliches Gesetz zu befolgen scheint, annehmen muß: da werden genauere Untersuchungen entweder die Ursache dieser Verschiedenheit in Beobachtungsfehlern finden und so der Erklärungsweise größre Einfachheit geben, oder sie werden die Verschiedenheit dieser Salze in Hinsicht auf die Constituirung ihres Atomvolums bestätigen, sie aber auch in andern ihrer Eigen-

schaften, auf welche die Art der Constitution nicht ohne Einfluß sein kann, wiederfinden.

Man kann die Begründung und Anwendung einer Erklärungsweise für das Atomvolum der Verbindungen einigermaßen mit der Aufstellung und Nachweisung der Aequivalententheorie vergleichen, wenn auch jetzt noch die Wichtigkeit der erstern der der letztern ziemlich untergeordnet erscheinen mögte. Wie die letztere sich mit der Masse beschäftigt, kann die erstere Bedeutung fur die Betrachtung des Volums erhalten. Die Theorie des Atomvolums hat vielleicht mit mehr Schwierigkeiten zu kämpfen, ihre vollkommne Begründung steht nicht so nahe bevor, als bei der Aequivalententheorie der Fall war, indem diese den unveränderlichen Begriff des Gewichts, jene den veränderlichen des Raums zum Gegenstand der Forschung hat. Aber die Entwicklung beider Theorien wird viele Ähnlichkeit unter einander haben. Als die Äquivalententheorie zuerst aufgestellt wurde, da waren auch quantitative Analysen vieler Verbindungen bekannt, und man hielt sie für genau. Die neue Betrachtungsweise bestimmte aus diesen Untersuchungen das Atomgewicht der einzelnen Bestandtheile; aber die Analysen, welche damals vorlagen, reichten nur aus, überhaupt die Richtigkeit der Theorie wahrscheinlich zu machen; viele, welchen man damals Vertrauen schenkte, stimmten gar nicht damit. Indem aber die Richtigkeit der Äquivalentenheorie wahrscheinlich wurde, erhielt man eine Controlle für die Analysen, und diese Controlle brachte die analytische Chemie auf den Standpunkt, welchen sie jetzt einnimmt, so daß die Äquivalentgewichte der einzelnen Körper sehr genau bestimmt sind. Ebenso verhält es sich mit der Lehre von dem Atomvolum der Verbindungen. Keinen innern Beweis hatte man bisher für die Richtigkeit einer Dichtigkeitsbestimmung. Das Mittel, auf die Genauigkeit eines solchen Versuchs zu schließen, eine Controlle für die Richtigkeit der Beobachtungen, kann eine Theorie wie die oben vorgelegte geben, für deren Annehmbarkeit ich die

Gründe auseinandergesetzt habe. Eine solche Controlle wird uns unter den verschiednen Mitteln, das specifische Gewicht zu nehmen, auswählen lehren, sie wird uns auf Vorsichtsmaßregeln aufmerksam machen, welche zu beachten vorher kein Anlaß war. Auf diese Art zuverlässig gemachte Beobachtungen werden eine solche Theorie bestätigen und die numerischen Größen in ihren Formeln berichtigen.

§. 36.

Ein andrer Gegenstand, der hier noch einmal berührt werden muß, ist der, ob die Atomvolume, welche den Bestandtheilen in ihren Verbindungen angehören, zu den ursprünglichen in einfachen Verhältnissen stehen, wie Schröder annehmen zu können glaubte. Die Unbestimmtheit dieser Annahme habe ich schon oben, §. 13, besprochen; ich will indeß doch noch einmal die nöthigen Data vorlegen, welche zur Entscheidung dienen können, ob aus den im Vorhergehenden gewonnenen wahrscheinlichsten Resultaten sich einiger Grund für eine solche Hypothese herleiten läßt.

Zuerst: was sind einfache Verhältnisse? Wer ganz an das Decimalsystem gewöhnt ist, hält vielleicht die Verhältnißnamen 0,1; 0,2;...; 0,9... für einfach; wer nicht daran allein gewöhnt ist, der findet vielleicht nur die Verhältnisse $^1/_4$; $^1/_3$; $^1/_2$; $^2/_3$; $^3/_4$; 1; $^3/_2$; 2 u. s. w. einfach. Das letztere scheint mir das Natürlichere, und ich würde das Stattfinden einfacher Verhältnisse für einigermaßen angedeutet halten, wenn das nach den Beobachtungen in den Verbindungen anzunehmende Atomvolum eines Bestandtheils stets etwa = 0,25; 0,33; 0,50; 0,66; 0,75;.... von dem ursprünglichen desselben wäre. Als ein sonderbarer Zufall müßte es angesehen werden, wenn diese Verhältnisse nicht manchmal vorkämen; aber um ein Gesetz darauf gründen zu können, müßten sie in allen Fällen statt haben.

Untersuchen wir nun, in welchem Verhältniß das geänderte Atomvolum der Bestandtheile, für welche in den Verbindungen ein andres als im isolirten Zustand anzunehmen ist, zu dem ursprünglichen steht.

Die leichten Metalle können nicht mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in ihren Salzen enthalten sein. Wir nehmen an, das Atomvolum des Kaliums sei darin = 234, das des Natriums = 130, und die Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit dieser Annahme ist §. 23 genauer festgestellt worden.

Das ursprüngliche Atomvolum des Kaliums ist aus der §. 6 mitgetheilten Tabelle K = 583, aus Gay-Lussac's und Thénard's Beobachtung unmittelbar abgeleitet = 566. Das für das Kalium in seinen Salzen anzunehmende Atomvolum wäre also = 0,40 bis 0,41 des ursprünglichen; je nachdem man das in der Tabelle gegebne oder das nach Gay-Lussac und Thénard unmittelbar sich ergebende ursprüngliche Atomvolum anerkennt.

Das ursprüngliche Atomvolum des Natriums ist nach der Tabelle §. 6 = Na = 292; nach Gay-Lussac und Thénard's Dichtigkeitsbestimmnng ist es = 299. Das Atomvolum des Natriums in seinen Salzen wäre also = 0,45 bis 0,43 von dem ursprünglichen.

Das Verhältniß des Atomvolums von Kalium und Natrium in den Salzen zu dem ursprünglichen scheint mir hiernach kein einfaches zu sein. Nicht einmal die Annahme wird genügend gerechtfertigt, daß das Ändrungsverhältniß bei beiden Metallen dasselbe sei.

Für die schwefelsauren Salze führten die Beobachtungen §. 18 dahin, sie in zwei Gruppen gesondert anzunehmen. In der einen scheint SO_4 mit dem Atomvolum 236, in der andern mit dem 186 enthalten zu sein. Die erstere Größe steht zu der letztern in dem Verhältniß 0,79: 1, und dieses weicht von dem sich am meisten annähernden, 0,75: 1, bedeutend ab.

Das ursprüngliche Atomvolum des Chlors ist $Cl_2 = 320$ aus der Tabelle §. 6, $= 332$ aus Faraday's Bestimmung des specifischen Gewichts unmittelbar abgeleitet. Wie §. 20 weiter erörtert, scheint in einer Gruppe von Chlorsalzen das Chlor mit dem Atomvolum $Cl_2 = 196$, in einer andern mit dem $Cl_2 = 245$ enthalten zu sein. In der erstern wäre also das Chlor mit 0,61 bis 0,59, in der letztern mit 0,74 bis 0,73 seines ursprünglichen Atomvolums enthalten. Das in der ersten Gruppe anzunehmende Atomvolum des Chlors steht also in keinem einfachen Verhältniß mit dem ursprünglichen; das in der letztern ließe sich als 0,75 $= \frac{3}{4}$ von dem des ursprünglichen ansehen. Das Atomvolum des Chlors in der erstern steht indeß in keinem einfachen Verhältniß zu dem in der letztern; es ist 0,80 davon.

Für die verschiednen Atomvolume, welche wir dem Sauerstoff in den verschiednen Gruppen der Oxyde zutheilen müssen, ergaben sich §. 25 einfache Multipla unter einander. In einigen Oxyden scheint er mit dem Atomvolum $O = 16$, in andern mit dem $O = 32$, in noch andern mit dem $O = 64$ enthalten zu sein. Diese Regelmäßigkeit ist höchst bemerkenswerth, aber sie allein berechtigt noch nicht, auch in andern Klassen von Verbindungen sie vorauszusetzen, wenn die Resultate der Beobachtungen sie da vielmehr verläugnen.

Die Brom- und Jodverbindungen sind nicht genau genug untersucht, und die Angaben darüber noch zu abweichend und unzuverlässig, als daß sich daraus ein Beweis gegen oder für herleiten ließe.

Das Atomvolum des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen fanden wir in den verschiednen Gruppen §. 27 zu $S = 53$; 78; 94; 110; oder zu 0,52; 0,77; 0,93; 1,09 seines ursprünglichen Atomvolums (welches nach §. 6 $= 101$ ist). Lassen sich auch die beiden ersten Veränderungszahlen annähernd als $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ (0,50 und 0,75) betrachten, so kommt doch die

dritte (0,93) keinem einfachen Verhältniß nur irgend nahe, und sie grade wird durch die richtige Erklärung vieler Thatsachen wahrscheinlicher gemacht, als jede der ersteren. Zu der letzten der angeführten Veränderungszahlen (1,09) veranlassen nur wenige Thatsachen; sie entspricht gleichfalls einem einfachen Verhältniß nicht.

Das Atomvolum des Arseniks bestimmten wir in seinen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zu As = 119 (§. 29), und setzten es also dem ursprünglichen des Antimons (welches auch diesem Metall in den erwähnten Verbindungen noch zusteht) nahe gleich. Die Gleichheit des Atomvolums der am genausten untersuchten analogen Verbindung von Antimon und der von Arsenik, sowie der Isomorphismus derselben, scheint diese Annahme zu rechtfertigen. Nach Schröder ist das Arsenik in diesen Verbindungen mit $^3/_2$ von seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten, wonach also das letztere $^3/_2$ mal genommen dem ursprünglichen Atomvolum des Antimons gleich sein muß. Diese Folgerung wird durch die Erfahrung nicht widerlegt, indem, was vielleicht nach einzelnen Angaben gegen sie zu sprechen scheint, in die Grenze der Unsicherheit der Versuche fällt. Auch habe ich diese Voraussetzung bei Angabe des ursprünglichen Atomvolums der fraglichen Metalle §. 6 mit zu Grund gelegt. Aber wie ich schon oben bei den Sauerstoffverbindungen erwähnte: eine solche Regelmäßigkeit kann in einzelnen Fällen auftreten und da von großem Interesse sein, ohne daß man sie auf andre Fälle ausdehnen darf, wo die Beobachtungen sie widerlegen.

Ich habe hier die zuverlässigeren Beispiele mitgetheilt, wo die Ändrung des Atomvolums eines Bestandtheils durch Eintritt in eine Verbindung nach einfachen Verhältnissen vor sich zu gehen scheint; ich habe auch diejenigen dargelegt, wobei sich eine solche Regelmäßigkeit nicht zeigt. In keiner Weise scheint mir diese als allgemeines Gesetz aufgestellt werden zu können.

Da wir hier die Ändrung des Atomvolums besprechen, so will ich noch eine Bemerkung darüber zufügen, die sich aus dem weiter oben einzeln Ausgeführtten ergibt und die Wahrscheinlichkeit, welche diesem zusteht, theilt. Es läßt sich nicht allgemein annehmen, wie einige früher vorausgesetzt haben, daß es nur der negative, formende, Bestandtheil ist, welcher bei Bildung einer chemischen Verbindung sein ursprüngliches Atomvolum ändert. Diese Annahme scheint sich nur auf die Verbindungen der schweren Metalle ausdehnen zu lassen, für diese aber auch richtig zu sein; denn was das einzige in unsern Untersuchungen gefundne Beispiel für das Gegentheil anlangt, daß nehmlich das Arsenik in seinen Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel wahrscheinlich sein ursprüngliches Atomvolum nicht hat, so läßt sich darauf antworten, daß das Arsenik überhaupt seinem chemischen Verhalten nach sich den schweren Metallen nicht anschließt. — In den Verbindungen, welche die leichten Metalle eingehen, scheinen aber beide Bestandtheile ein andres Atomvolum zu besitzen, als ihr ursprüngliches. Es wird dies aus der oben specieller mitgetheilten Betrachtung der Dichtigkeit dieser Verbindungen höchst wahrscheinlich, und beweist, daß die Annahme, in einer Verbindung komme nur dem negativen Bestandtheil ein andres Atomvolum als sein ursprüngliches zu, keine allgemeine Gültigkeit hat.

§. 37.

Noch ein Punkt möge hier besprochen werden, zu welchem uns die oben wahrscheinlich gewordnen Resultate über die Constitution des Atomvolums von Verbindungen führen. Ich komme zwar hier auf einen Gegenstand, den ich nur andeuten kann; zu wenig liegt noch vor, als daß man über ihn mit aller Gewißheit aburtheilen könnte; doch reicht das darüber Vorhandne hin, die Fragen, welche sich daran knüpfen, interessant und wichtig zu machen.

Um die Dichtigkeit der Oxyde der schweren Metalle zu erklären, dienten §. 25 folgende Annahmen: das schwere Metall ist in den Oxyden mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten— der Sauerstoff hat in den Oxyden das Atomvolum O = 16 oder O = 32 oder O = 64.

Es scheinen mir dies die wenigsten Annahmen zu sein, welche nöthig sind, um die Dichtigkeit der mit einiger Zuverlässigkeit untersuchten Oxyde erklären zu können. Jede der verschiednen Annahmen für das Atomvolum des Sauerstoffs erklärt die Dichtigkeit vieler Oxyde und wird dadurch gerechtfertigt. Mit Hülfe dieser verschiednen Annahmen bleibt die Voraussetzung, welche ich für die in der ganzen Untersuchung am vielfältigsten bewiesene und mit der größten Wahrscheinlichkeit als richtiges Gesetz hervorgehende halte, unangegriffen: daß nehmlich die schweren Metalle in ihren Verbindungen mit ihrem ursprünglichen Atomvolum enthalten sind. — Geben wir diese Voraussetzung auf, so ist der Willkühr in den Annahmen Thür und Thor geöffnet, so erscheint es kaum möglich, mit nur einiger Wahrscheinlichkeit Begriffe für die Constitution des Atomvolums dieser Verbindungen aufzustellen.

Wir haben bisher die Verbindungen nur nach ihrer chemischen Zusammensetzung in Klassen gebracht, wir haben diese Klassen in Gruppen zerfallen lassen, nur danach, wie mit den möglichst wenigen Annahmen möglichst viele Thatsachen erklärt werden können. Und diese Betrachtungsweise, deren strenge und consequente Durchführung mir das einzige Mittel schien, zu Erklärungen zu gelangen, welche einen solchen Grad von Wahrscheinlichkeit in sich tragen, daß sie der Wissenschaft von Nutzen sein können: diese Betrachtungsweise, welche mir das eben angedeutete Ziel nicht ganz verfehlt zu haben scheint, führt zu nothwendigen Folgerungen, welche der Ansicht, die wir über die Verbindungen zu hegen gewohnt sind, widersprechen, mindestens,

um mit dieser Ansicht nicht in Widerspruch zu gerathen, Modificationen derselben nöthig zu machen scheinen.

Das Eisenoxyd, das Kobaltoxyd, der Ilmenit sind untereinander und mit dem Chromoxyd isomorph. Dieser Isomorphismus ist zwar nicht ganz vollkommen, wenigstens nicht bei allen dieser Oxyde, aber er ist doch unzweifelhaft vorhanden, und eine Folge davon scheint zu sein, daß diese Gleichheit der Gestalt nicht nur Gleichheit des Atomvolums sondern auch Gleichheit in der Constituirung desselben voraussetzen müsse.

Gleichheit des Atomvolums steht nun auch diesen Verbindungen zu, annähernde Gleichheit nehmlich, wie sie durch die nähernde Gleichheit der Krystallform bedingt wird. (Ich muß hier nochmals auf meine Abhandlung in dem **XXXVI.** Band von Liebig's und Wöhler's Annalen verweisen.) Es ist nehmlich aus den, auch §. 25 mitgetheilten, verschiednen Beobachtungen der Dichtigkeit:

das Atomvolum des	Eisenoxyds	= 160 bis 182
	Kobaltoxyds	= 185 bis 195
	Ilmenits	= 197 bis 199
	Chromoxyds	= 193

Und in Übereinstimmung damit gaben die aus unsern Erklärungsweisen §. 25 resultirenden Formeln:

das Atomvolum des	Eisenoxyds	= 184
	Kobaltoxyds	= 184
	Ilmenits	= 197
	Chromoxyds	= 186

näher mit der Erfahrung zusammentreffend bei den Substanzen, wo mehrere Beobachtungen vorliegen, als bei dem Körper (dem Chromoxyd), dessen Dichtigkeit nur Einmal bestimmt wurde.

Soweit ist unsre Erklärungsweise mit der Erfahrung und den Forderungen der Theorie vollkommen im Einklang.

Nach der Atomgewichtstheorie, in Rücksicht auf die Zusammensetzung nach Aequivalenten, sind die zu besprechenden vier

Oxyde ganz gleich constituirt. Aber nach der Atomvolumtheorie, in Beziehung darauf, wie die Atomvolume dieser Verbindungen zusammengesetzt sind, ergibt sich eine gänzliche Ungleichmäßigkeit.

In dem Eisenoxyd, dem Kobaltoxyd, dem Ilmenit ist nach §. 25 der Sauerstoff mit dem Atomvolum O = 32 anzunehmen, in dem Chromoxyd mit dem O = 16. — Hier haben wir eine bedeutende Verschiedenheit. — Und die Richtigkeit dieser verschiednen Annahmen für das Atomvolum des Sauerstoffs wird nicht allein durch die Übereinstimmung der Rechnung danach mit den Beobachtungen gerechtfertigt, sondern sie ergibt sich auch daraus, daß, wenn man diese Verschiedenheit durch Annahme von andern Größen für das Atomvolum des Sauerstoffs aufheben wollte, dies natürlich nicht nur von der Erfahrung abweichende Ergebnisse hervorbringen, sondern auch die Gleichheit des Atomvolums der Verbindungen, diese von den Beobachtungen der Dichtigkeit unabhängig, mit größter Gewißheit, stattfindende Gleichheit, verschwinden lassen müßte, — wenn man nicht von der Voraussetzung abgehen wollte, jedes der gedachten Metalle sei in seinem Oxyd mit seinem ursprünglichen Atomvolum enthalten.

Von dieser Voraussetzung abzugehen erscheint aber ganz unstatthaft und verwerflich. Wenn die oben gegebne speciellere Ausführung nicht ganz ihr Ziel verfehlt hat, wenn die Ansichten, die ich da ausgesprochen, nur einige Wahrscheinlichkeit für sich haben, so bedarf es hier nicht noch einmal der Darlegung der Gründe, warum davon abzugehen unstatthaft ist. Die Erfahrung veranlaßt dazu in keiner Weise; sie führt uns vielmehr dahin, diese Voraussetzung als richtig anzuerkennen, denn die Ergebnisse aus derselben stimmen mit der Erfahrung vortrefflich überein. — Aber darüber, wie die verschiednen Arten (Modificationen) der Materie in einer chemischen Verbindung zusammentreten, und uns als eigenthümliche Arten der Materie erscheinen, darüber wollen wir uns auch eine Ansicht bilden; und

mit der Vorstellung, welche man gewöhnlich davon hat, ist der Fall, den wir eben besprechen, nicht vereinbar. Und dieser Fall ist keineswegs einzig in seiner Art; es gibt deren mehrere, alle zu gleichen Folgerungen führend. — Nicht die Erfahrung, sondern was aus diesen Fällen für die Speculation sich ergibt, welche nicht zu vernachlässigen ist, wenn die Wissenschaft nicht zum nackten Empirismus werden soll, scheint der Volumconstitution dieser Oxyde, wie sie sich mit der größten Wahrscheinlichkeit uns darstellt, zu widersprechen, und eine Berichtigung auf irgend einer Seite nöthig zu machen.

Wir betrachten das Atomvolum jeder Verbindung als die Summe der Atomvolume der Bestandtheile, wie nun jedes der erstern jedem der letztern in dieser Verbindunng grade zusteht. Für das Eisenoxyd, das Kobaltoxyd und den Ilmenit, deren Constitution des Atomvolums wir dieselbe fanden, wollen wir das Eisenoxyd als Repräsentanten nehmen. Das Eisenoxyd hat nun eine andre Atomvolumconstitution als das ihm isomorphe Chromoxyd. Das Atomvolum des Eisenoxyds ist zwar gleich dem des Chromoxyds, die Summen der Atomvolume der Bestandtheile in jeder Verbindung sind einander gleich, aber die correspondirenden Summanden sind nicht einander gleich. Im Eisenoxyd erfüllt jedes Atom Eisen den Raum = 44, jedes Atom Sauerstoff den Raum = 32; im Chromoxyd erfüllt jedes Atom Chrom den Raum = 69, jedes Atom Sauerstoff den Raum = 16. (Ich nehme das Wort Atom in dem Sinn, welchen man ihm jetzt in der Chemie und Physik beilegt.) Wie verträgt sich diese Verschiedenheit der Constitution mit der Erklärung, daß sich die Verbindungen durch Juxtaposition der Elemente bilden? Das Eisenoxyd hat dieselbe Krystallgestalt wie das Chromoxyd, aber die Zusammenlegung, man versuche sie wie man wolle, von zwei Kugeln, deren jede den Raum von 44 Kubikeinheiten enthält, mit drei Kugeln, jede von 32 Kubikeinheiten Inhalt, gibt nie dieselbe Gestalt, wie die Aneinanderfügung von zwei

Kugeln, deren jede 69 Kubikeinheiten faßt, mit 3 Kugeln, jede 16 Kubikeinheiten groß; wenn gleich 2.44 + 3.32 nahe gleich 2.69 + 3.16 ist.

Bei Titansäure und Zinnoxyd findet ganz dasselbe statt. Beide Substanzen sind isomorph. In der erstern ist indeß Ein Atom Metall von 57 Kubikeinheiten Inhalt mit zwei Atomen Sauerstoff, deren jedes 32 Kubikeinheiten groß ist, in dem letztern aber Ein Atom Metall von 101 Kubikeinheiten Inhalt mit zwei Atomen Sauerstoff, deren jedes 16 Kubikeinheiten Inhalt mißt, enthalten.

Widersprechen diese Fälle nicht der Vorstellung der Juxtaposition? Ist nicht vielmehr eine Zerfließung oder gradezu gesagt eine Durchdringung der Materie dadurch angezeigt?

Wir stehen noch am Anfang von Untersuchungen, welche neue Anregungen, neue Probleme dieser Art an den Tag bringen wird. Mit Vorsicht ist die Lösung derselben zu versuchen, damit nicht eine schnelle Antwort auf eine Frage einer andern Antwort alsbald wieder weichen muß, wenn zu der ersten Frage noch eine zweite kommt. — Erwähnen mußte ich das eben Besprochne als eine der unmittelbarsten Folgerungen meiner oben aufgestellten Erklärungsweise, und durfte diese Folgerung nicht verschweigen, da sie mit einer ziemlich durchgängig angenommnen Vorstellung im Widerspruch zu stehen scheint; wenn ich meinem im Anfang geäußerten Grundsatz treu bleiben wollte, nicht allein die mit allgemein für richtig gehaltnen Ansichten harmonirenden Resultate meiner Untersuchung sondern auch die davon abweichenden Ergebnisse derselben vorzulegen, damit dem Leser zu einem richtigen Urtheil über den wissenschaftlichen Werth derselben möglichst vollständig die Gründe für und gegen zu Gebot stehen. — Da jedoch hier eigentlich nur Erfahrung erklärt, und jede aufgestellte Meinung, jeder Schluß durch Erfahrung gerechtfertigt werden sollte, so will ich jetzt das schwierige Feld verlassen, auf welches wir so gekommen sind, zufrieden, wenn das

eben Auseinandergesetzte Anlaß zum Forschen, zur Widerlegung und Berichtigung oder zum sichern Fortschritt, geben sollte.

§. 38.

Ehe ich zum Schluß dieser Abhandlung übergehe, muß ich noch darüber Rechenschaft ablegen, ob die in §. 12 als ein Mittel, auf das einem Bestandtheil in einer Verbindung angehörende Atomvolum zu schließen, erwähnte Voraussetzung gerechtfertigt ist, daß man nehmlich einem Bestandtheil, wenn er mit einem andern in verschiednen Verhältnissen Verbindungen eingeht, in jeder dieser dasselbe Atomvolum beilegt.

Diese Voraussetzung bestätigt sich nicht überall, aber doch in den meisten Fällen, und sie ist vielleicht nicht ganz zu vernachlässigen, da überhaupt der Mittel, auf das Atomvolum eines Bestandtheils in einer Verbindung einen wahrscheinlichen Schluß zu ziehen, noch sehr wenige sind. In vielen Fällen steht überdieß diese Voraussetznng mit der Wahrscheinlichkeit als richtig da, welche überhaupt den oben aufgestellten Erklärungsweisen zukommt. Eine speciellere Nachweisung zeigt dies am besten.

Für die Bestandtheile, welche wir überhaupt in den Verbindungen mit ihrem ursprünglichen Atomvolum voraussetzen, folgt unmittelbar auch, daß, wenn einer derselben mit einem andern Bestandtheil in verschiednen Verhältnissen Verbindungen eingeht, ihm in jeder dieser dasselbe (ursprüngliche) Atomvolum angehört. So z. B. überhaupt den schweren Metallen in ihren Verbindungen mit Metalloiden, den Metalloiden in ihren (§. 34 erwähnten) Verbindungen mit Chlor, u. s. w. Es ergibt sich hieraus schon eine beträchtliche Anzahl von Fällen, wo die bemerkte Voraussetzung als richtig bestätigt wird. Im Einzelnen will ich nun durchgehen, ob sie sich auch für diejenigen Bestandtheile, welche nicht mit ihrem ursprünglichen Atomvolum in den Verbindungen anzunehmen sind, zulässig erweist.

Dem Chlor ist in seinen beiden, ziemlich zuverlässig untersuchten, Verbindungen mit Quecksilber dasselbe Atomvolum zuzuschreiben (§. 20).

Über die verschiednen Verbindungen des Jods mit Quecksilber stimmen die Angaben von Karsten und von Boullay annähernd überein. Auch in jeder dieser war das Jod mit demselben Atomvolum enthalten anzunehmen (§. 21).

Über die Verbindungen von Brom mit Quecksilber hat man nur von Einem Beobachter Angaben. Diese jedoch bestätigen gleichfalls, daß das Brom in diesen beiden Verbindungen mit demselben Atomvolum anzunehmen ist (§. 21).

Dem Wasser gehört in den Verbindungen, welche es in verschiednen Verhältnissen mit Thonerde eingeht, dasselbe Atomvolum zu; dasselbe hat statt bei den verschiednen Verbindungen desselben mit schwefelsaurem Kalk und in denen mit kohlensaurem Natron (§. 33).

Das Chlor hat in seinen mehrfachen Verbindungen mit Schwefel und in den verschiednen mit Kohlenstoff dasselbe Atomvolum (§. 34).

Die Annahme, daß ein Bestandtheil, welcher mit einem andern in verschiednen Verhältnissen verschiedne Verbindungen eingeht, in diesen mit demselben constanten Atomvolum enthalten sei, ist in den vorhergehenden Fällen vollkommen gerechtfertigt. Denn die Atomvolume, welche wir hier den verschiednen Bestandtheilen zuschreiben, werden nicht nach dieser Annahme allein gefunden; sondern auch dadurch, daß man das Atomvolum des gemeinsamen Bestandtheils nach §. 10 sucht, kommt man zu Bestimmungen, welche der bemerkten Voraussetzung vollkommen entsprechen.

Weniger kann man als Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme anführen, daß das Arsenik in seinen verschiednen Verbindungen mit Sauerstoff und in denen mit Schwefel dasselbe Atomvolum zu besitzen scheint, indem die Voraussetzung dieser

Regelmäßigkeit erst dazu diente, auf das Atomvolum des Arseniks in diesen Verbindungen einen Schluß zu ziehen (vergl. §. 29). — Dasselbe gilt noch mehr in Hinsicht auf die verschiednen Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Ebenso ist als Beweis nicht vollkommen überzeugend, daß der Sauerstoff in seinen verschiednen Verbindungen mit Arsenik und in denen mit Wasserstoff mit demselben Atomvolum enthalten zu sein scheint. — Wo der Sauerstoff in mehrfachen Verhältnissen Verbindungen mit einem Metall eingeht, scheint er bald in jeder derselben dasselbe Atomvolum zu besitzen, bald ist für ihn in jeder Verbindung ein andres Atomvolum anzunehmen. (vergl. §. 25). Das erstere fand sich bei seinen Verbindungen mit Blei und Titan. Das letztere geht aus nachstehender Übersicht der genauer untersuchten Verbindungen in mehrfachen Verhältnissen hervor.

Es war der Sauerstoff anzunehmen

in der Verbindung mit		mit dem Atomvolum 16	32	64
Antimon .	zu	$Sb + 2O$	$2Sb + 3O$	
Kupfer . .	zu		$Cu + O$	$2Cu + O$
Quecksilber	zu		$Hg + O$	$2Hg + O$

Mit weniger Gewißheit, da nicht für jede Verbindung das Atomvolum mit gleich hinlänglicher Genauigkeit festgestellt ist, gehört noch dahin:

		16	32	64
Molybdän	zu		$Mo + 2O$?	$Mo + 3O$
Zinn . . .	zu	$Sn + 2O$	$Sn + O$?	

Was die Verbindungen anlangt, welche der Schwefel in verschiednen Verhältnissen mit einem Metall eingeht, so waren die mit Arsenik die einzigen, in welchen der Schwefel mit demselben Atomvolum enthalten angenommen werden konnte. Bei den Verbindungen mit Kupfer hat der Schwefel ein andres Atomvolum in $2Cu + S$ als in $Cu + S$, bei den Verbindungen mit Zinn ein andres in $Sn + S$ als in $Sn + 2S$.

Es gibt also Fälle, wo demselben Bestandtheil, wenn er sich mit einem andern in mehreren Verhältnissen vereinigt, nicht in allen so entstehenden Verbindungen dasselbe Atomvolum beigelegt werden kann. Obgleich dieser Mangel der Regelmäßigkeit weniger oft vorkommend zu sein scheint, als das Bestehen derselben, so ist doch die Unsicherheit, sie stets vorauszusetzen, dargethan, und um einigermaßen wahrscheinliche Schlüsse auf die Constituirung des Atomvolums von Verbindungen zu ziehen, ist der §. 10 angegebne Weg, wo es nur immer angeht, vorzuziehen und anzuwenden.

§. 39.

In sofern in dieser Abhandlung nur die Dichtigkeit chemischer Verbindungen zu betrachten war, gehörten anderweitige Anwendungen der Lehre vom Atomvolum, namentlich in Hinsicht auf das specifische Gewicht von Mischungen in willkührlichen Verhältnissen, nicht hierher; was diese anlangt, so verweise ich auf den schon erwähnten ersten Theil meiner physikalisch-chemischen Beiträge, welcher die Eigenschaften dieser Mischungen abhandelt.

Ich schließe hier die Mittheilungen meiner Untersuchungen über das Atomvolum oder das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen. Die Unvollkommenheiten der Ausführung sind mir wohl bekannt und ich habe sie im Vorstehenden nicht verhehlt. Bei der Darstellung eines bisher so wenig bearbeiteten Gegenstands kann jetzt noch kaum etwas ganz Vollendetes aufgestellt werden. Doch glaube ich, daß diese Untersuchungen für die Wissenschaft nützlich und fördernd sind; sie zu erweitern und zu vervollkommnen werde ich mich bestreben, und Urtheile über das bis jetzt zu Tag Geförderte werden mich dabei leiten und unterstützen.

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Kopp, Hermann,

Über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen

Frankfurt a. M. 1841

Chem. 174 wb
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073103-0